

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 242

29. August 1939

Heft 2, S. 97—224

## Über das Koordinationsvermögen phenylierter Äthylendiamine. I.

### Para- und diamagnetische Nickeltetramminsalze

Von I. LIFSCHITZ, J. G. BOS und K. M. DIJKEMA

§ 1. Untersuchungen über Rotationsdispersion und relativ dissymmetrische Synthese bei Metallkomplexen<sup>1)</sup> veranlaßten uns die Darstellung von Verbindungen weiterer, möglichst einfach gebauter, symmetrischer Diamine zu versuchen, die sowohl in ihren meso- als auch in aktiven Formen zugänglich waren. Ein geeigneter Stoff dieser Art schien u. a. in dem Stilbendiamin I [symm-Diphenyläthylendiamin<sup>2)</sup>] vorzuliegen, dessen meso-Form leicht aus Amarindarstellbar ist, während die Razemform und ihre Spaltung wenigstens kurz in der Literatur beschrieben waren<sup>3)</sup>.

Schon die ersten Versuche lehrten indes, daß das Koordinationsvermögen des Äthylendiamins durch die Einführung der Phenylgruppen stark beeinträchtigt erschien. Es gelang z. B. nicht, Stilbendiamin an Chrom zu koordinieren. Die gebräuchlichen Methoden zur Darstellung von Luteo-Kobaltsalzen führten stets nur zu ziegelroten, offenbar mehrkernigen Komplexen, die unlöslich in Wasser und den meisten organischen Medien waren. Bei Behandeln mit Salzsäure lieferten sie das auch direkt darstellbare, aber ebenfalls verhältnismäßig wenig stabile praseo-Salz  $[\text{Co stien}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , das bei Umsetzung mit Oxalat zwar ein wohlcharakterisiertes Oxalotetramminsalz  $[\text{Co stien}_2\text{C}_2\text{O}_4]\text{X}$ , bei Behandeln mit Stilbendiamin aber kein brauchbares Luteosalz lieferte. Günstiger lagen, wie zu erwarten, die Verhältnisse bei dem mono-Phenyläthylendiamin<sup>4)</sup> II, das aus

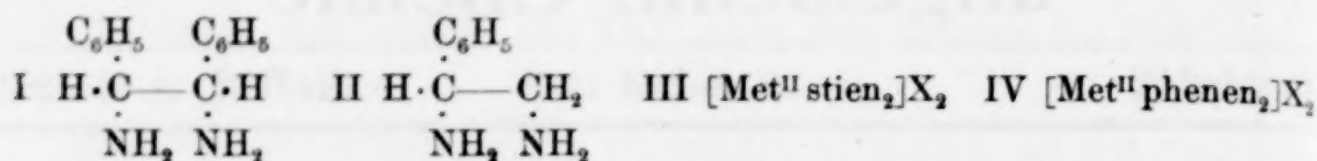
<sup>1)</sup> Letzte Mitteilungen: I. LIFSCHITZ, Kon. Akad. Wetenschapp. Amsterdam, Proc. 42 (1939), 173; I. LIFSCHITZ u. F. L. M. SCHOUTEDEN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58 (1939), 411.

<sup>2)</sup> Im folgenden als stien bezeichnet.

<sup>3)</sup> F. FEIST, Ber. dtsch. chem. Ges. 27 (1894), 213; F. FEIST u. H. ARNSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 28 (1895), 3167.

<sup>4)</sup> Im folgenden als phenen bezeichnet.

systematischen Gründen in die Untersuchung mit einbezogen wurde<sup>1)</sup>.



Mit zweiwertigem Schwermetall (untersucht wurden Cu, Co<sup>II</sup>, Ni, Pt<sup>II</sup>, Zn und Hg) bilden sowohl stien als phenen leicht Tetramminsalze der Formeln III und IV, und zwar meist auch dann, wenn man nur 1 oder aber 3 Mol Diamin auf die Lösungen von Met<sup>II</sup>X<sub>2</sub> einwirken läßt. Diamminsalze waren nur in wenigen Fällen darstellbar; Hexamminsalze konnten zwar öfters in Lösung mit Sicherheit nachgewiesen, aber wegen ihrer Unbeständigkeit bisher nicht in reiner Form isoliert werden<sup>2)</sup>.

Die Beeinflussung des Koordinationsvermögens durch die Phenylgruppen äußert sich also bei zweiwertigen Metallen in einer bevorzugten Beständigkeit der Tetramminsalze, die nach HIEBER und LEVY<sup>3)</sup> im allgemeinen „als relativ instabile Übergangsstufe“ erscheinen und auch rein statistisch in geringerer Zahl darstellbar waren als die Diamminsalze einerseits, die Hexamminsalze andererseits.

§ 2. Die Tetramminsalze III und IV zeichnen sich nun vielfach durch auffallende Färbung aus. So sind die Kobaltosalze schön violett, die Kupfersalze mehr oder weniger tiefblau bis violett, mitunter aber auch rein grün, die Nickelsalze endlich bald blau, bald gelbgrün, bald rein gelb. Dabei ist ein Einfluß des Anions auf die Farbe zwar ohne weiteres zu erkennen. Von den Nickelsalzen III sind diejenigen starker Mineralsäuren (X = ClO<sub>4</sub><sup>1</sup>, NO<sub>3</sub><sup>1</sup>, Halog<sup>1</sup>, nicht aber SO<sub>4</sub><sup>II</sup>) stets rein gelb, diejenigen schwacher und mittelstarker (organischer) Säuren meist blau, von den Nickelsalzen IV sind nur noch das Perchlorat und Nitrat in gelben Formen zu fassen. Um einen einfachen oder eindeutigen Einfluß der Anionen kann es sich aber schon darum nicht handeln, weil zahlreiche unserer Salze in farbverschiedenen Formen auftreten. So erhielten wir [Cu stien<sub>2</sub>]Br<sub>2</sub> in einer blauvioletten und einer grünen Form. Vor allen Dingen aber bestehen zahlreiche Nickelsalze in einer gelben, einer blauen und mitunter in einer gelbgrünen Mischform. Auch die Lösungen

<sup>1)</sup> Über die Komplexverbindungen dieser Diamine mit dreiwertigen Metallen wird später in anderem Zusammenhange berichtet werden.

<sup>2)</sup> Am ehesten wird dies vielleicht noch in der phenen-Reihe möglich sein.

<sup>3)</sup> W. HIEBER u. E. LEVY, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39 (1933), 26.



unserer Salze zeigen je nach dem Medium entsprechende Farbverschiedenheiten. So lösen sich die Salze III, unabhängig von ihrer Farbe im festen Zustand, in Wasser durchweg mit rein gelber Farbe, in Alkohol und Azeton, je nach dem Anion, gelb, grün oder blau, in Chloroform und Benzol blau oder grün<sup>1)</sup>. Aus den Lösungen kristallisieren — je nach den Bedingungen — bald blaue, bald gelbe Formen, mitunter sogar beide Formen nebeneinander aus. Die Farbverschiedenheiten sind also, wenigstens bei den Nickelsalzen, die deshalb in erster Linie untersucht wurden, nicht auf den festen Zustand beschränkt.

Bemerkenswert ist die leichte Umwandelbarkeit der farbverschiedenen Formen. So genügt es z. B., das blaue  $[\text{Ni stien}_2] \cdot (\text{Cl}_2 \cdot \text{HC} \cdot \text{CO}_2)_2$  mit etwas Wasser zu befeuchten und im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu trocknen, um die gelbe Form zu erhalten. Das trockne, gelbe Salz wird durch  $\text{CHCl}_3$ -Dampf bereits in blaues umgewandelt. Das entsprechende Trichlorazetat fällt bei raschem Abkühlen der siedenden alkoholischen Lösung in blauer, bei langsamem aber in gelber Form aus. Blaues  $[\text{Ni phenen}_2](\text{ClO}_4)_2$  geht bei kurzem Erwärmen auf  $45^\circ \text{C}$  glatt in die gelbe Form über, usw. Man möchte schon hieraus schließen, daß die gelben und blauen Salze gleiche Molekulargröße besitzen. Eine so leichte gegenseitige Umwandlung mehrkerniger und einkerniger Nickelkomplexe der Bruttoformeln III bzw. IV ist wenig wahrscheinlich.

§ 3. Man kann leicht zeigen, daß diese bei den Nickelsalzen besonders ausgeprägten Farbverschiedenheiten nicht durch einen Gehalt an Kristallwasser oder -medium verursacht werden. Zunächst sind sowohl gelbe als blaue Salze wasserfrei darstellbar, z. B.:

Gelbe Salze	Blaue Salze
$[\text{Ni stien}_2] \text{Cl}_2$	$[\text{Ni stien}_2] (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$
$[\text{Ni stien}_2] (\text{NO}_3)_2$	$[\text{Ni stien}_2] (\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$
$[\text{Ni stien}_2] (\text{ClO}_4)_2$	$[\text{Ni stien}_2] (\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CO}_2)_2$
$[\text{Ni stien}_2] (\text{Cl}_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2)_2$	$[\text{Ni stien}_2] (\text{Cl}_2\text{CHCO}_2)_2$
$[\text{Ni stien}_2] (\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CO}_2)_2$	$[\text{Ni stien}_2] (\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CO}_2)_2$
$[\text{Ni stien}_2] (\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{BrS})_2$ <sup>2)</sup>	$[\text{Ni phenen}_2] (\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{BrS})_2$
$[\text{Ni phenen}_2] (\text{NO}_3)_2$	„ $(\text{NO}_3)_2$

Es bestehen also manche Salze in wasserfreien gelben und blauen Formen — und ebenso bestehen umgekehrt blaue und gelbe Formen mit gleichem Wassergehalt, z. B. blaues und gelbes

<sup>1)</sup> Mit Ausnahme des auch in Chloroform gelb löslichen d- $\alpha$ -Bromkampfer- $\pi$ -sulfonates.

<sup>2)</sup> = d- $\alpha$ -Bromkampfer- $\pi$ -Sulfonsäure.

$[\text{Ni stien}_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Bei Entwässerung durch Erwärmen oder Trocknen im Vakuum tritt ferner durchaus nicht immer Farbänderung auf. So geht das gelbe  $[\text{Ni stien}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei  $95^\circ$  in das ebenfalls gelbe wasserfreie Chlorid über, oder verliert das blaue  $[\text{Ni stien}_2] \cdot (\text{ClCH}_2\text{CO}_2)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  im Vakuum sein Wasser ohne Farbänderung. Tritt endlich beim Entwässern Farbänderung auf, so liegt diese nicht in bestimmter Richtung. Blaues  $[\text{Ni stien}_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  geht beim Erwärmen mit absolutem Alkohol in gelbes, beim Trocknen im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  aber in blaues Monohydrat über. Das blaue Azetat  $[\text{Ni stien}_2](\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_2$  löst sich in Alkohol blau, in Wasser dagegen gelb auf, usw. Es liegen also zweifellos zwei farbverschiedene Reihen von Salzen der Bruttoformel  $[\text{Ni stien}_2]\text{X}_2$  vor und ähnliches gilt auch bei den phenen-Salzen.

§ 4. Sowohl die blauen als auch die gelben Nickelsalze sind in den meisten Medien nur mäßig löslich. Da ihnen andererseits, auch wenn sie monomolekular gelöst sind, ziemlich hohe Molekulargewichte zukommen müssen, gelingt es nur in wenigen Fällen sichere kryoskopische oder ebullioskopische Bestimmungen durchzuführen. Immerhin läßt sich zeigen, daß sowohl die gelben wie die blauen Lösungen monomolekulares Salz enthalten. Gelbe Lösungen in Phenol konnten vom Chlorid und Nitrat in ausreichender Konzentration erhalten werden.

$[\text{Ni stien}_2]\text{Cl}_2$  in reinem Phenol, Mol.-Gew. ber. 554

g Salz	g Phenol	$\Delta$	Mol.-Gew. gef.
0,1944	19,16	0,140	529
0,2464	18,10	0,186	534
0,1912	16,35	0,170	502
0,2108	13,63	0,205	551
			Mittel 529

$[\text{Ni stien}_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$  in reinem Phenol, Mol.-Gew. ber. 606,7

g Salz	g Phenol	$\Delta$	Mol.-Gew. gef.
0,2327	14,74	0,195	591
0,2871	14,95	0,231	607
0,2239	15,35	0,178	598
			Mittel 599

Die Salze sind aus den Lösungen unverändert zurückzugewinnen. Zersetzungen wurden nicht beobachtet.



Grünblaue Lösungen konnten in Alkohol, rein blaue in Chloroform ebullioskopisch in folgenden Fällen gemessen werden:

Salz	g Salz	g $\text{CHCl}_3$	$\Delta$	M.-G. gef.	M.-G. ber.
$[\text{Ni stien}_2](\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_2$	0,8202	28,05	0,172	622	601
	0,8337	27,96	0,179	610	
	0,7428	29,14	0,151	618	
				Mittel 617	
$[\text{Ni stien}_2](\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2)_2$	0,9213	26,80	0,177	711	725
	0,9535	26,10	0,192	697	
	0,9246	26,41	0,173	741	
				Mittel 716	

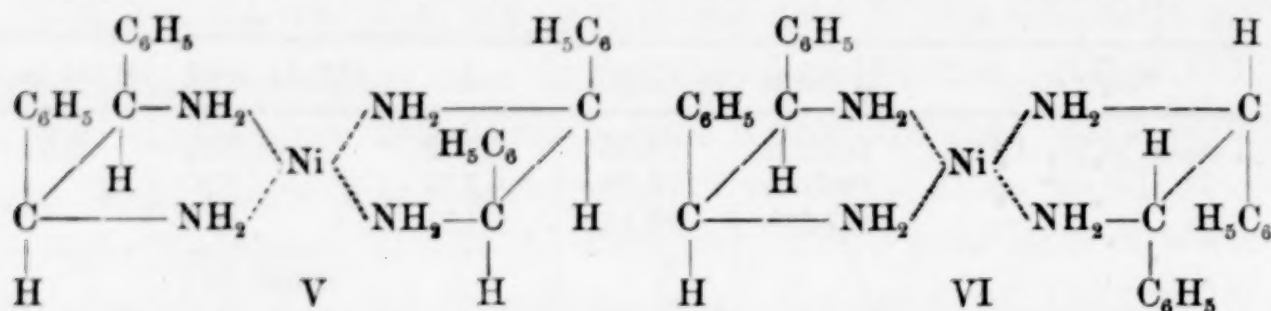
Salz	g Salz	g Alkohol	$\Delta$	M.-G. gef.	M.-G. ber.
$[\text{Ni stien}_2](\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_2$	0,9579	13,39	0,144	596	601
	1,0572	13,81	0,160	574	
	0,9361	13,10	0,143	600	
				Mittel 590	
$[\text{Nistien}_2](\text{Cl}_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2)_2$	0,7266	13,85	0,082	768	738,5
	0,8012	12,81	0,094	799	
	0,7249	13,71	0,080	793	
				Mittel 787	

Die Messungen in Phenol erfolgten unter Verwendung von reinstem, frisch destilliertem Phenol in geschlossenen Apparaten mit elektromagnetischer Rührung. Absoluter Alkohol wurde über Natrium unter Einschaltung einer Widmer-Kolonne frisch destilliert. Chloroform wurde zweimal mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; dann mit verdünnter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und schließlich mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt und über geglühter Pottasche getrocknet. Die Konstanten wurden durch Messungen an Azobenzol und Kampfer kontrolliert.  $K_{\text{phenol}} = 73$ ,  $K_{\text{CHCl}_3} = 36,6$ ;  $K_{\text{Alkohol}} = 12,0$ . Zur Eliminierung der Luftdruckschwankungen wurden zwei Apparate, deren einer mit reinem Medium beschickt war, mit regulierbarer Gasheizung verwendet.

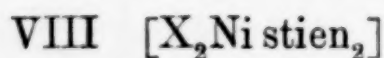
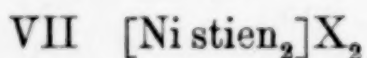
Die gelben und blauen Lösungen enthalten danach beide monomolekulare Salze. Die gelben und blauen Formen der Stilbendiamin — und darum auch der völlig analogen Phenyläthylendiaminkomplexe — sind also Isomere, denen die einfachen Tetramminsalzformeln III bzw. IV zukommen und deren Konstitution weiter zu ermitteln ist.

§ 6. Eine cis-trans-Isomerie im WERNER'schen Sinne ist offenbar bei Tetramminsalzen eines symmetrischen Diamins ausgeschlossen. Bei meso-Stilbendiamin könnte zwar eine Stereoisomerie entsprechend

den Formeln V und VI auftreten, allein diese würde weder den Farbunterschied der Isomeren, noch ihre sogleich zu besprechenden,



sonstigen Eigenschaften erklären können. Eher könnte man die Salze der einen Reihe als echte VII, die der anderen als Pseudosalze VIII auffassen oder sie schließlich als stereoisomere Pseudosalzreihen mit koordinativ sechswertigem Nickel (analog den praseo- und violeo-Kobaltisalzen) ansehen. Im ersten Falle würde man den blauen Salzen nach allen bisherigen Erfahrungen wohl Formel VII zuschreiben müssen<sup>1)</sup>.



Hiergegen spricht indes schon die Beobachtung, daß z. B. beim Entwässern des gelben  $[\text{Ni stien}_2](\text{CHO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  das blaue wasserfreie Isomere entsteht. Aus dem Pseudosalz würde also hier bei Entzug von Wasser ein echtes entstehen. Umgekehrt lösen sich zahlreiche blaue Salze, wie bemerkt, gelb in Wasser, wobei dann echte Salze in pseudo-Salze übergehen müßten. Beides ist wenig wahrscheinlich. Überhaupt spricht die Beobachtung, daß gerade die wäßrigen Lösungen der  $[\text{Ni stien}_2]$ -Salze gelb, die benzolischen und chloroformischen aber fast stets blau sind, gegen eine Formulierung der gelben Salze als Pseudosalze. Von den  $[\text{Ni phenen}_2]$ -Salzen sind zwar gelbe und blaue Formen gelegentlich darstellbar, beide lösen sich aber blau in Wasser, ganz ähnlich den Diäthylendiamin-Nickelsalzen, die in wäßriger Lösung doch kaum als Pseudosalze vorliegen.

Eine Formulierung der blauen und gelben Salze als Stereoisomere mit koordinativ sechswertigem Nickel ist aus rein optischen Gründen zudem deshalb unbefriedigend, weil sowohl die festen Salze als auch ihre Lösungen, unabhängig vom Anion, stets nur entweder gelb oder blau sind. Ersetzt man im praseo- oder violeo-Kobaltchlorid die Cl-Atome durch andere Liganden ( $\text{OH}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2$  usw.), so treten stets starke Farb- und Absorptionsänderungen auf. Bei Nickelkomplexen  $[\text{Ni stien}_2 \text{X}_2]$  wäre danach bei so ausgiebiger Variation von X, wie wir sie vorgenommen haben, eine deutliche Ab-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu W. HIEBER u. E. LEVY, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39** (1933), 26; A. ABLOW, Bull. Soc. chim. [5] **1** (1934), 1489.



hängigkeit der Farbe vom Anion zu erwarten gewesen. Abgesehen hiervon liegt übrigens keinerlei Hinweis für das Bestehen einer derartigen Isomerie bei Nickelkomplexen vor.

Gegen eine Formulierung der gelben und blauen Salze als Pseudosalze spricht auch ihr elektrolytisches Verhalten, wie z. B. folgende Daten lehren.

Wir fanden für das molekulare Leitvermögen in Alkohol bei 25°

von $[\text{Ni stien}_2](\text{ClO}_4)_2$ , gelb . . . . .	$v = 370$	740	1480	$l$
	$\mu = 19,7$	25	31,2	
$[\text{Ni stien}_2](\text{Cl}_2\text{CHCO}_2)_2$ , grüngelb	$v = 284$	568	1136	$l$
	$\mu = 6,8$	9,2	12,3	
$[\text{Ni stien}_2](\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ , blau . . . . .	$v = 57$	114	244	488 976
	$\mu = 6,8$	8,8	11,6	14,1 16,4

Andererseits geben HANTZSCH und ROSENBLATT<sup>1)</sup> für die Tetramminsalze  $[\text{Pt py}_4]\text{X}_2$  in Alkohol:

$[\text{Pt py}_4](\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ . . . . .	$v = 64$	128	256	512	$l$
	$\mu = 12,5$	14,38	17,0	20,1	
$[\text{Pt py}_4](\text{SCN})_2$ . . . . .	$v = 200$	$l$	$\mu = 8,78$		

und für das Pseudosalz  $[\text{Cl}_2\text{Co py}_4]$  in Alkohol<sup>2)</sup> bei  $v = 64$   $\mu = 0,193$ , alles bei 25°. Bei  $v = 1000$  und 25° zeigen ternäre Salze in Alkohol die molekularen Leitvermögen<sup>3)</sup>.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ :  $\mu = 30,4$ ;  $\text{CoCl}_2$ :  $\mu = 26,6$ ;  $\text{CuCl}_2$ :  $\mu = 21,3$ .

Man kann somit feststellen, daß unsere gelben Tetramminsalze mindestens ebenso gute Leiter sind als zahlreiche echte Tetramminsalze und einfache dreiiionige Salze, daß aber auch das Leitvermögen der blauen Isomeren noch durchaus normal für echte Tetramminsalze in Alkohol gelten kann. In seiner wäßrigen, gelben Lösung zeigte das Chlorid<sup>4)</sup>  $[\text{Ni stien}_2]\text{Cl}_2$  bei  $v = 530$   $\mu = 211$ , bei  $v = 1060$   $\mu = 237$ , also ebenfalls das Leitvermögen eines echten Tetramminsalzes, wie auch der Vergleich mit dem blauen<sup>5)</sup>  $[\text{Nitrim}_2](\text{SCN})_2$  lehrt, das bei 25° in Wasser für  $v = 1000$   $\mu = 235,7$ , für  $v = 2000$   $\mu = 260,0$  ergibt.

<sup>1)</sup> A. HANTZSCH u. F. ROSENBLATT, Z. anorg. allg. Chem. 187 (1930), 247.

<sup>2)</sup> A. HANTZSCH, Z. anorg. allg. Chem. 166 (1927), 237.

<sup>3)</sup> P. WALDEN, Elektrochemie nichtwäßriger Lösungen (Leipzig), S. 201 (1924).

<sup>4)</sup> Die Zahlen gelten für frischbereitete Lösungen, beim Stehen tritt etwas Zersetzung auf.

<sup>5)</sup> trim = Trimethylendiamin, vgl. L. TSCHUGAEFF, Ber. dtsh. chem. Ges. 39 (1906), 3190.

Auch die polarimetrischen Eigenschaften der gelben und blauen Salze sprechen gegen die Annahme einer verschiedenartigen oder überhaupt nichtionogenen Bindung der Anionen in den blauen und gelben Salzen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die äquivalenten Drehungen von d- $\alpha$ -bromkampfer- $\pi$ -sulfonsaurem Ammonium ( $[\alpha]_d \cdot M$ ), des blauen bromkampfersulfonsauren  $[\text{Ni phenen}_2]^{++}$ -, sowie des gelben  $[\text{Ni stien}_2]$ -Salzes ( $[\alpha]_d \cdot M/2$ ) in Alkohol zusammengestellt:

Salz des	$\lambda =$	6640	6260	5940	5650	5430	5240	5070	4930	4800 ÅE
$\text{NH}_4^+ \dots \dots \dots$	$M_\lambda$	243	283	330	377	424	471	526	589	660
$[\text{Ni stien}_2]^{++}$ , gelb .	$M_{\lambda/2}$	240	261	305	351	406	462	501	566	631
$[\text{Ni phenen}_2]^{++}$ , blau	$M_{\lambda/2}$	240	276	310	356	402	448	506	564	—

Bei Berücksichtigung der Fehler, die bei diesen recht verdünnten Lösungen notwendig auftreten (die gemessenen Drehungen liegen im 2-dm-Rohr zwischen  $+0,13$  und  $+0,30^\circ$ ), erkennt man, daß in allen 3 Salzen dem Bromkampfersulfonsäureion, auf das allein die Aktivität zurückgeht, dieselbe Drehung zukommt. Das ist aber nur möglich, wenn dieses Ion in allen 3 Salzen gleichartig gebunden ist.

Zusammenfassend darf also festgestellt werden, daß nach dem Mitgeteilten weder für die gelben noch für die blauen Isomeren eine Pseudosalzformel begründet erscheint, oder auch nur wahrscheinlich ist. Damit entfällt auch die Möglichkeit, sie als Stereomere mit koordinativ sechswertigem Nickel anzusprechen.

§ 7. Zur weiteren Aufklärung der Konstitution unserer Isomeren schienen schließlich 2 Wege offen zu stehen. Einerseits konnte die spektroskopische und polarimetrische Untersuchung der Nickelkomplexe mit aktivem Stilbendiamin Ausschlüsse geben. Mit Versuchen in dieser Richtung, die eine Neubearbeitung der Darstellung der razemischen Base und ihrer Spaltung voraussetzen, sind wir zur Zeit beschäftigt. Andererseits versprach eine Untersuchung der magnetischen Suszeptibilität unserer Salze, die auch an Komplexen der meso- bzw. razemischen Base auszuführen war, wertvolle Ergebnisse. Wir haben daher zunächst eine größere Zahl unserer gelben und blauen Nickeltetrammin-Komplexe magnetisch untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen zusammengestellt.

Die Messungen erfolgten bei Zimmertemperatur mittels der magnetischen Waage nach CURIE-CHÉNEVEAU, die bereits TJABBES<sup>1)</sup> im hiesigen Institut be-

<sup>1)</sup> B. T. TJABBES, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **35** (1932), 693.



nutzte. Die Anordnung von TJABBES wurde in mehrfacher Hinsicht verbessert. Die Drehung des permanenten Magneten erfolgte durch einen gleichmäßig und langsam umlaufenden Motor, dessen Geschwindigkeit genau geregelt werden konnte. Zwischen Motor und Waage wurde eine Koppel geschaltet, die gestattete, durch einen Handgriff den Drehungssinn ohne Beeinflussung beider umzukehren. Die Waage wurde mit einer einfachen Arretierung versehen, die ein erschütterungsfreies Aufhängen und Abnehmen der Meßröhrchen erlaubte. Ein schwach radioaktives Präparat innerhalb des eigentlichen Waagenkastens diente zur Entfernung allfälliger Ladungen an den Meßröhren. Die Meßröhren wurden mit hohlen, eingeschliffenen Stopfen versehen, in die ein schmales Platinbändchen eingeschmolzen war, das in eine Nut des Waagebalkens paßte. Röhrchen und Stöpsel wurden mit einer Marke versehen, um stets gleiche gegenseitige Einstellung zu ermöglichen. Von jedem Stoffe wurden mindestens zwei unabhängige Messungen bei je 2 Füllhöhen ausgeführt. Die Eichung erfolgte mit Leitfähigkeitswasser.

Die Vorzüge und Mängel der Methode sind bekannt<sup>1)</sup>. Jedenfalls gelingt es in befriedigend reproduzierbarer Weise mit aller Sicherheit den Sinn und die Größenordnung der Suszeptibilität festzustellen und insbesondere vollkommen sichere Vergleichsmessungen auszuführen, was im vorliegenden Falle durchaus genügt.

Als allgemeines Resultat ergibt sich, daß alle blauen Salze ausnahmslos paramagnetisch, alle gelben ebenso ausnahmslos diamagnetisch sind. Grünstichige oder nicht rein gelbe Salze erweisen sich, soweit gemessen, als schwach paramagnetisch und wurden nicht aufgenommen. Die mitgeteilten Zahlen sind Mittelwerte, die Abweichungen der einzelnen Messungen betragen einige Prozente.

Magnetische Suszeptibilität  $\chi \cdot 10^6$  bei Zimmertemperatur

Stoff	Farbe	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^3$ (= Mol.-Gew. $\chi$ )	Bemerkungen
Ni stien <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O . . . . .	gelb	−0,51	−0,30	Zwei verschiedene Fraktionen
Ni stien <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , wasserfrei . . . . .	„	−0,48	−0,27	
Ni stien <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	„	−0,31	−0,19	
Ni stien <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	„	−0,37	−0,25	
Ni stien <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> BrS) <sub>2</sub> <sup>2)</sup> . . . . .	„	−0,54	−0,60	
Ni stien <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	blau	+5,18	+3,75	
Ni stien <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	„	+6,16	+3,70	
Ni phenen <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O . . . . .	„	+8,82	+3,86	
Ni phenen <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> BrS) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O . . . . .	„	+3,94	+3,86	

In einigen Fällen konnten die blauen und gelben Formen eines und desselben Salzes gemessen werden, z. B.:

<sup>1)</sup> W. KLEMM, Magnetochemie (Leipzig 1936), S. 47 ff.

<sup>2)</sup> = d- $\alpha$ -Bromkampfer- $\pi$ -sulfonsäure.

Stoff	Farbe	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^3$ (= Mol.-Gew. $\chi$ )	Bemerkungen
Ni stien <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) · 2 H <sub>2</sub> O . . .	blau	+6,19	+3,81	Aus reinem Chlorid
Ni stien <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) · 1 H <sub>2</sub> O . . .	gelb	-0,30	-0,18	Aus Vorigem mit absolutem Alkohol
Ni stien <sub>2</sub> (Cl <sub>3</sub> C · CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . .	blau	+4,61	+3,72	Aus Alkohol rasch kühlen
Ni stien <sub>2</sub> (Cl <sub>3</sub> C · CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . .	gelb	-0,49	-0,40	Aus Alkohol langsam kristallisieren
Ni stien <sub>2</sub> (HCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	blau	+6,32	+3,62	
Ni stien <sub>2</sub> (HCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + 4 H <sub>2</sub> O	gelb	-0,22	-0,14	
Ni phenen <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	blau	+6,75	+3,81	
Ni phenen <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	gelb	-0,38	-0,21	Aus dem Vorigen durch 15 Min. Erwärm. auf 45° C

In anderen Fällen war eine glatte restlose Umlagerung der isomeren Formen nicht möglich. Besonderes Interesse verdient das blaue wasserhaltige Nitrat [Ni phenen<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O. Bei vorsichtigem Trocknen im Vakuum geht dieses zunächst in ein wasserfreies gelbes Salz über, das sich bei Erhitzen auf 120° wiederum in das wasserfreie blaue Isomere umwandelt. Man findet für:

	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^3$ (= Mol.-Gew. $\chi$ )
blaues [Ni phenen <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O . . . . .	+ 7,94	+ 3,87
gelbes [Ni phenen <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , wasserfrei . . . . .	+ 0,15	+ 0,07
blaues [Ni phenen <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , wasserfrei . . . . .	+ 8,65	+ 3,92

Dieselben Verhältnisse wurden auch bei dem blauen [Ni stien<sub>2</sub>](Cl<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> beobachtet. Das Salz geht beim Trocknen fast vollständig, aber nicht restlos, in das gelbe Isomere über, die Farbe des getrockneten Salzes ist nicht reingelb, man findet:

	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^3$ (= Mol.-Gew. $\chi$ )
[Ni stien <sub>2</sub> ](Cl <sub>2</sub> CHCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , blau . . . . .	+ 5,07	+ 3,74
[Ni stien <sub>2</sub> ](Cl <sub>2</sub> CHCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , grünstichig gelb . . . . .	+ 1,20	+ 0,89

Der Gegensatz im Magnetismus blauer und gelber Formen ist auch hier deutlich genug, vermutlich enthält das wasserfreie, gelbe Salz auch bei vorsichtigster Trocknung etwas wasserfreies, blaues und ist darum sehr schwach paramagnetisch bzw. unmagnetisch.

Bei den blauen und grünen Kupfersalzen ist ein derartiger Gegensatz nicht festzustellen, beide sind sehr schwach paramagnetisch, soweit meßbar sind die Suszeptibilitäten der grünen Salze etwas höher.



§ 8. Die mitgeteilten Beobachtungen und Messungen, deren Zahl sich leicht vermehren ließe, sind zunächst insofern von Interesse, als hier zum ersten Male isomere Tetramminsalze von entgegengesetzter magnetischer Suszeptibilität beschrieben werden. Auch in anderen Komplexreihen des Nickels sind zwar paramagnetische, blaue oder grüne und diamagnetische, rote oder gelbe Salze beobachtet worden, niemals aber isomere Verbindungen, deren eine para-, die andere diamagnetisch ist. Besonders bemerkenswert ist ferner die vielfach so überaus leichte Umwandelbarkeit der magnetisch entgegengesetzten Isomeren, die durch einfaches Umlösen, Kristallisation unter etwas verschiedenen Bedingungen oder schwaches Erwärmen, ja mitunter durch längeres Bewahren in feuchter Luft oder bestimmten Dämpfen erfolgt.

Das Auftreten derartiger Isomere kann unmöglich auf die Komplexe unserer Diamine oder ihrer Substitutionsprodukte beschränkt sein. Tatsächlich liefert auch z. B. das von JAEGER und VAN DIJK<sup>1)</sup> gelegentlich untersuchte Menthandiamin gelbe Tetramminsalze, die jedoch schwierig in reiner Form darzustellen waren, während trans-Cyclohexandiamin lediglich blaue Tetramminsalze bildet. Inwiefern die trans-Stellung der Aminogruppen hierbei maßgebend ist, kann noch nicht entschieden werden. Ähnliche Verhältnisse wie bei unseren Tetramminsalzen scheinen aber auch bei den Phosphinverbindungen der Nickelsalze vorzuliegen, die K. A. JENSEN vor einiger Zeit beschrieben hat<sup>2)</sup>.

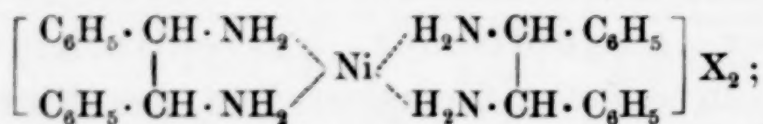
Hier konnten zwar keine isomeren Formen dargestellt werden, doch sind nach JENSEN z. B. die Chloride und Bromide  $[\text{Ni}(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2]\text{X}_2$  rot und diamagnetisch, das Nitrat grün und paramagnetisch. Bei einer Wiederholung seiner Versuche konnten wir die Angaben JENSEN's vollkommen bestätigen und feststellen, daß auch das Perchlorat der Reihe rot ist. Für die leider bei JENSEN nicht mitgeteilten Suszeptibilitäten des roten Chlorids vom Schmelzpt.  $112-113^\circ$  finden wir  $\chi \cdot 10^6 = -0,39$ ,  $\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^3 = -0,14$ ; für das grüne Nitrat, Schmelzpunkt  $131^\circ$ ,  $\chi \cdot 10^6 = +9,25$ ,  $\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^3 = +3,87$ . Man hat jedenfalls nach alledem den Eindruck, daß weitere Beispiele für die hier beschriebene Isomerie auch in anderen Komplexreihen aufzufinden sein dürften.

Bezüglich der Konstitution unserer Salze führen die magnetischen Beobachtungen, im Einklang mit allen bisher entwickelten Auf-

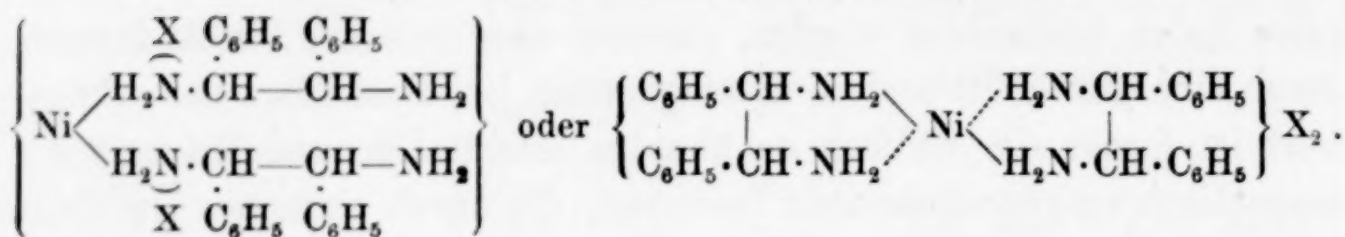
<sup>1)</sup> F. M. JAEGER u. J. A. VAN DIJK, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 39 (1936), 384.

<sup>2)</sup> K. A. JENSEN, Z. anorg. allg. Chem. 229 (1936), 265.

fassungen, zu der Annahme einer direkten unpolaren Ni-N-Bindung in den gelben, diamagnetischen Salzen. Man kommt also zu den Formeln:



A Echtes Tetramminsalz, blau, paramagnetisch



B

C

Di-ammoniumsalz, gelb, diamagnetisch

In Anlehnung an die Theorie von L. PAULING<sup>1)</sup> und in Analogie zur Formel der Nickelglyoxime und Phthalocyanine wird man vielleicht der Formel C den Vorzug geben. Sie drückt auch die Gleichwertigkeit der 4 NH<sub>2</sub>-Gruppen und die plane Lagerung (nach PAULING) besser aus. Dabei bleibt aber der Ammoniumsalzcharakter ebenso wie in B gewahrt. Die Anionen X<sub>2</sub> sind in beiden Formeln nicht mehr einem Ni<sup>2+</sup>-Ion, sondern den durch direkte Bindung an Nickel in den Ammoniumzustand überführten Stickstoffatomen zugehörig zu betrachten.

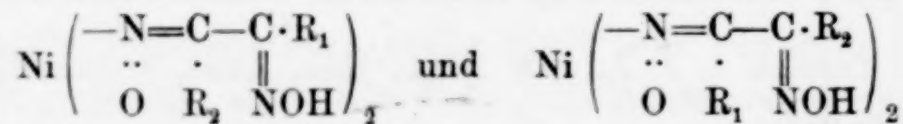
Es mag übrigens bemerkt werden, daß die in C eingezeichneten Nebenvalenzen weder rein chemisch experimentell nachweisbar noch etwa nach der formalen elektrostatischen Theorie KOSSEL's zu begründen sind. Das in C unpolar gebundene Nickel besitzt offenbar kein Kraftfeld, das auf permanente oder induzierbare Dipole wirken könnte<sup>2)</sup>.

Für die Annahme freier Aminogruppen (B) spricht vielleicht die immer wieder beobachtete, schwach alkalische Reaktion der Lösungen der gelben Salze.

Es ist aber zu beachten, daß bei der Formulierung unserer Nickeltetramminsalze nach A und B oder C nicht nur eine neue

<sup>1)</sup> L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931), 1391.

<sup>2)</sup> Dasselbe gilt übrigens auch bei den Nickel-glyoximverbindungen. Das Auftreten von 2 Stereoisomeren bei unsymmetrischen Glyoximen (SUGDEN, J. chem. Soc. [London] **1932**, 246) wäre mit einer Formulierung analog B nicht in Widerspruch. Die Isomeren von SUGDEN könnten offenbar nach:



als Stellungsisomere formuliert werden.



Isomerieart bei anorganischen Komplexverbindungen gefunden, sondern auch eine Durchbrechung der Vorstellungen der klassischen Koordinationslehre vollzogen ist. B entspricht offenbar völlig der von früheren Autoren gelegentlich für die Diamminplatosalze erwogenen Formel:  $\text{Pt}^n < \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)\text{Cl} \\ (\text{NH}_3)\text{Cl} \end{smallmatrix}$ , die WERNER eingehend widerlegte. Während bei den Platoverbindungen bisher keinerlei zwingender Anlaß besteht, die WERNER'schen Vorstellungen zu verlassen<sup>1)</sup>, würde bei den Tetramminsalzen und vielleicht auch weiteren Komplexverbindungen des Nickels eine Isomerie bestehen, die durch die Koordinationsformel A und die Ammoniumformel B bzw. C auszudrücken ist. Hält man an dieser durch die magnetischen Eigenschaften der Isomeren geforderten Auffassung fest, so wäre hiermit zum ersten Male eine Grenze der Allgemeingültigkeit der klassischen Theorie A. WERNER's aufgezeigt.

Über die Ergebnisse der weiteren Untersuchung der geschilderten Erscheinungen und Fragen, mit der wir beschäftigt sind, hoffen wir demnächst noch zu berichten und die Diskussion dann zu vervollständigen.

### Präparatives, Analysen

#### I. Komplexe des meso-Stilbendiamins (J. G. Bos)

Die Darstellung der Salze erfolgt durch Vermischen der evtl. erwärmten Lösungen von 1 bzw. 2 Mol Diamin und 1 Mol Metallsalz. Die meisten Salze fallen direkt aus und werden durch Umkristallisieren gereinigt; lösliche Salze werden durch Einengen der Lösungen gewonnen.

1.  $[\text{Ni stien}_2]\text{Cl}_2$ , aus  $\text{NiCl}_2$  und heißer stien-Lösung. Das ausfallende Salz wird mit der eben zum Lösen ausreichenden Menge siedenden Wassers aufgenommen, aus der filtrierten Lösung scheidet sich das Salz in gelben Drusen ab, dasselbe wird aus 96% Alkohol umkristallisiert. Das gelbe 2 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  enthaltende und das durch Trocknen bei  $95^\circ$  erhaltene gelbe, wasserfreie Salz sind in den üblichen organischen Medien unlöslich.

2.  $[\text{Ni stien}_2](\text{ClO}_4)_2$  aus viel Alkohol umkristallisiert, goldgelb, in kaltem Wasser und Alkohol wenig, stärker in siedendem Alkohol löslich (gelb).

<sup>1)</sup> Vgl. auch I. LIFSCHITZ u. W. FROENTJES, Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939), 134.

3.  $[\text{Ni stien}_2](\text{NO}_3)_2$ . Das gelbe Salz ist in siedendem Wasser immerhin so löslich, daß es in kleinen Mengen daraus umkristallisierbar ist. Auch in Alkohol ist es ebenfalls mit gelber Farbe löslich.

4.  $[\text{Ni stien}_2]\text{SO}_4$ . Fällt beim Zugeben von  $\text{NiSO}_4$ -Lösung zu der des Diamins zunächst als gelber Niederschlag, dessen Farbe unter der siedenden Lösung in Hellblau übergeht. Zufügen von Diamin zur Nickellösung ergibt direkt hellblaues Salz. Praktisch unlöslich in Wasser und organischen Medien. In reinsten Form besser durch Umsetzen von reinstem 1. mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Das blaue, 2 Mol Wasser enthaltende Salz geht beim Kochen mit absolutem Alkohol in gelbes, bei längerem Trocknen im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  in blaues, ebenfalls in den gebräuchlichen Medien unlösliches Monohydrat über.

5.  $[\text{Ni stien}_2](\text{HCO}_2)_2$ . Man dampft das grüne Gemisch der alkoholischen Diamin- und wäßrigen Nickelformiatlösung zur Trockne ein, nimmt mit wenig heißem Alkohol auf und filtriert. Das beim Abkühlen ausfallende, hellgelbe Salz wird aus Alkohol umkristallisiert, es enthält 4 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ , die zum Teil schon an der Luft abgegeben werden. Beim Trocknen bei  $85-90^\circ$  geht es in das wasserfreie blaue Isomere über. Etwas löslich in Wasser mit gelber, in Alkohol und Azeton mit grüner, in Benzol und Chloroform mit blauer Farbe. Beim Umkristallisieren aus Chloroform erhält man eine blaue Form.

6.  $[\text{Ni stien}_2](\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ , wie bei 5.; der hier blaßblaue Eindampfrückstand wird jedoch in Chloroform aufgenommen und die blaßblaue, filtrierte Lösung der Verdunstung überlassen, wobei das Salz in violettblauen Kristallen anschießt. Man wäscht mit wenig Chloroform und trocknet, um letzte Reste festgehaltenes  $\text{CHCl}_3$  (0,5%) zu entfernen, bei  $80^\circ$ . Wenig löslich in Wasser (gelb), besser in Chloroform und Alkohol (blau), unlöslich in Benzol und Azeton, kristallisiert aus der wäßrigen Lösung unverändert blau aus.

7.  $[\text{Ni stien}_2](\text{ClCH}_2\text{CO}_2)_2$ . Beim Eindampfen des grünen Gemisches von wäßriger Chloroazetat- und alkoholischer Diaminlösung im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kristallisieren blaue und gelbe Form nebeneinander aus, die Mutterlauge wird gelb. Man löst das Gemisch der beiden Formen in siedendem Chloroform, filtriert und läßt verdunsten, wobei rein blaues Salz ausfällt. Mäßig löslich in Wasser (gelb), Alkohol (grün), in Azeton, Chloroform und Benzol (blau).

8.  $[\text{Ni stien}_2](\text{Cl}_2\text{CH}\cdot\text{CO}_2)_2$ . Die grüngelbe Mischlösung von Ni-Dichloroazetat in Wasser und stien in Alkohol scheidet bald ein hellblaues Salz ab, das nach 18 Stunden abgesaugt wird. Das blaugraue Salz enthält 2 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ , die im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  ohne Farb-



änderung abgegeben werden (Ber.  $2\text{H}_2\text{O} = 4,65\%$ , gef.  $4,8\%$ ). Bei langsamem Verdunsten der Chloroform-Lösung kristallisiert das Salz in schönen, blauen Prismen, die 2 Mol  $\text{CHCl}_3$  enthalten. Das Chloroform wird im Vakuum über Talg ohne Farbänderung abgegeben (Ber.  $2\text{CHCl}_3 = 24,44\%$ , gef.  $24,3\%$ ). Befeuchtet man das blaue Salz mit Wasser und trocknet dann wieder über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vakuum, so erfolgt Umwandlung in das gelbe Salz derselben Zusammensetzung. An der Luft nimmt das wasserfreie, gelbe Salz 4 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  auf (Ber.  $4\text{H}_2\text{O} = 8,88\%$ , gef.  $8,2\%$ ) und wird blau, geht aber über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vakuum wieder in das gelbe, wasserfreie über. Beide Salze lösen sich gelb in Wasser, grün in Alkohol, blau in Azeton, Chloroform und Benzol.

9.  $[\text{Ni stien}_2](\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CO}_2)_2$ . Fällt sofort blaßblau bei Vermischen von wäßriger Trichloroazetat-Lösung mit alkoholischer Diaminlösung. Das abgesaugte Salz wird rasch in heißem Alkohol gelöst, wobei es sich in die gelbe Form umwandelt, die Lösung ist in höheren Konzentrationen grün. Aus der heiß filtrierten, konzentrierten, alkoholischen Lösung kristallisiert bei langsamem Abkühlen gelbes, bei raschem Abkühlen aber blaues Salz aus. Die abgesaugten, mit etwas Alkohol nachgewaschenen Salze haben gleiche Zusammensetzung und sind wasserfrei. Sie lösen sich in Alkohol (gelb bis grüngelb), in Azeton (grün), in Chloroform (blau) und sind in Wasser und Benzol unlöslich.

10.  $[\text{Ni stien}_2](\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$ . Durch Umsetzung des Chlorides (1) mit 4 Mol Natriumbenzoat in Wasser. Das lufttrockne, blaßblaue Salz wird aus Benzol umkristallisiert. Blaßviolette Kristalle, die 2 Mol Benzol enthalten (Ber. 2 Mol  $\text{C}_6\text{H}_6 = 17,7\%$ , gef.  $18,5\%$ ). Verwittert an der Luft unter Graugrünfärbung, verliert im Vakuum über Paraffin, Benzol unter Übergang in blaßblaues Salz. Löst sich in Wasser etwas (gelb), in Alkohol, Azeton, Chloroform und Benzol (blau).

11.  $[\text{Ni stien}_2](\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{BrS})$ . Aus wäßriger Lösung von bromkampfersulfonsaurem Nickel und alkoholischer Diaminlösung kristallisiert — nach 10 Minuten Erhitzen auf dem Wasserbad und Heißfiltrieren — das gelbe Salz, das aus Alkohol umkristallisiert wurde. Unlöslich im Wasser, Azeton und Benzol, löslich in Alkohol und Chloroform (gelb).

12.  $[\text{Ni stien}_2](\text{CNS})_2$ . Wäßrige Lösung von Nickelrhodanid [aus dem Sulfat und berechneter Menge  $\text{Ba}(\text{CNS})_2$ ] wird mit alkoholischer Diaminlösung versetzt. Der fast weiße Niederschlag ist nach Trocknen

violettstichig. Unlöslich in Wasser und den meisten organischen Medien, sehr wenig in Azeton (grünlich).

13.  $[\text{Cu stien}_2]\text{Cl}_2$ . Die heißfiltrierte, violettblaue Lösung des Salzes scheidet beim Stehen dunkelviolette Drusen des Komplexsalzes mit 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  aus. Das Wasser wird bei  $104^\circ$  ohne Farbänderung abgegeben; löslich in Wasser (violett), in Alkohol (blau).

14.  $[\text{Cu stien}_2]\text{Br}_2$ . Aus der heißfiltrierten, violettblauen Lösung in viel Wasser schießen beim Kühlen violette Drusen an, die 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten. Das Wasser wird im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  ohne Farbänderung abgegeben. Beim längerem Kochen mit absolutem Alkohol geht das Salz allmählich mit tiefblauer Farbe in Lösung. Läßt man die filtrierte Lösung im Exsikkator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abkühlen, so kristallisieren grüne Nadelchen. Aus der eingedampften Mutterlauge erhält man bei gleicher Behandlung weitere Mengen. Die Lösung bleibt blau. Beide Salze haben gleiche Zusammensetzung und lösen sich in Wasser violettblau, in Alkohol rein blau. Grüne Lösungen waren nicht zu bereiten.

15.  $[\text{Cu stien}_2]\text{J}_2$ . Aus der wäßrigen Lösung des Chlorids (13) mit 4 Mol Kaliumjodidlösung<sup>1)</sup>. Es entsteht primär ein blaßvioletttes Salz, das sich aber schon auf dem Filter in grünes umwandelte. Aus der filtrierten, heißen, wäßrigen Umsatzlösung scheidet sich das Jodid als grünes Kristallpulver ab, das sich in Wasser und wenig auch in Alkohol violett bzw. blau löst.

16.  $[\text{Cu stien}_2](\text{NO}_3)_2$  scheidet sich als Monohydrat beim Abkühlen der klaren, wäßrigen Lösung in rötlich violetten Kriställchen aus. Löslich in Wasser und etwas in Alkohol (violett). Das Kristallwasser konnte nicht entfernt werden.

17.  $[\text{Cu stien}_2]\text{SO}_4$  fällt sofort beim Vermischen der wäßrigen Lösungen von  $\text{CuSO}_4$  und Diamin aus und kann in kleinen Mengen aus viel Wasser oder Alkohol umkristallisiert werden. Die Lösungen sind blauviolett.

18.  $[\text{Cu stien}_2](\text{C}_2\text{O}_4)$ . Versetzt man eine filtrierte Lösung des Chlorides (13) mit einem geringen Überschuß von wäßriger Kaliumoxalatlösung, so schlägt die Farbe sofort von violettblau in rein tiefblau um. Man erhitzt 5 Minuten zum Sieden und läßt die klare Lösung abkühlen, wobei sich das Oxalat in kleinen, dunkel-

<sup>1)</sup> Mit der theoretisch nötigen Menge (2 Mol KJ) erhält man aus wäßriger, noch schöner aber aus alkoholischer Lösung, das blaue Jodidchlorid  $[\text{Cu stien}_2]\text{ClJ}$ , dessen wäßrige Lösung mit mehr KJ das grüne Salz liefert.



blauen Kristallen abscheidet. In Wasser und Alkohol wenig löslich (blau).

19. **[Ni stien  $C_2O_4$ ]**. Dieses Diamminsalz erhält man am besten rein durch Versetzen der Lösung des Chlorides (1) mit einem geringen Überschuß von Kaliumoxalat und kurzem Erhitzen zum Sieden (5 Minuten). Der blaßblaue Niederschlag wird abgesaugt, mit heißem Wasser und schließlich mit Alkohol nachgewaschen. Die Mutterlauge enthält ein Mol stien. Das Diamminoxalat ist in Wasser und Alkohol unlöslich.

20. **[Cu stien  $Cl_2$ ]**. Man fügt unter Rühren allmählich eine Lösung von 1 Mol stien in Alkohol zu einer alkoholischen Lösung von 1 Mol  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , erhitzt 1 Stunde auf dem Wasserbad und läßt abkühlen. Hellblau, in Wasser mit tiefblauer Farbe löslich, fast unlöslich in Alkohol.

21. **[Pt stien  $Cl_2$ ]**. Aus wäßrigen Lösungen von 1 Mol  $K_2PtCl_4$  und 1 Mol stien. Die zuerst rote Lösung trübt sich bald. Man erhitzt 5 Minuten zum Sieden, saugt nach Abkühlen ab und wäscht mit Alkohol. Das blaßgelbe Salz ist in Wasser und Alkohol unlöslich.

[Pt stien $Cl_2$ ]	Ber. Pt 40,82%	N 5,86%
	Gef. „ 40,58%, 40,81%	„ 5,87%, 6,05%.

22. **[Pt stien<sub>2</sub>] $Cl_2$** . Aus dem Diamminsalz durch mehrstündiges Kochen mit einer wäßrigen Lösung von 2 Mol stien, wobei sich alles Diamminsalz löst. Die klare Lösung, die offenbar Hexamminsalz enthält, gibt keine Kristalle beim Abkühlen oder Einengen. Versetzt man nun mit verdünnter Salzsäure (1:4), erhitzt zum Sieden und läßt abkühlen, so fällt das Tetramminsalz praktisch vollständig aus. Das abgesaugte, kristalline Salz, aus Alkohol umkristallisiert, ist schneeweiß, die Analyse ergibt:

[Pt stien <sub>2</sub> ] $Cl_2 \cdot 2H_2O$	Ber. Pt 26,88%	N 7,72%	$H_2O$ 4,96%
	Gef. „ 26,91%, 26,68%	„ 7,26%, 7,22%	„ 5,06%.

23. **[Pt stien<sub>2</sub>] $C_2O_4$** . Aus der siedenden Lösung des Chlorids (22) mit konzentrierter wäßriger Kaliumoxalatlösung. Der sofort entstehende Niederschlag von weißen, seidenglänzenden Kriställchen wird nach Erkalten abgesaugt und ist reines Salz.

[Pt stien <sub>2</sub> ] $C_2O_4 \cdot 2H_2O$	Ber. N 7,53%	Pt 26,26%
	Gef. „ 7,45%, 7,44%	„ 26,53%, 26,48%.

24. **[Co stien<sub>2</sub>] $Cl_2$** . Man vermischt in einer Stickstoffatmosphäre kalte Lösungen von Kobaltchlorid und Diamin in Alkohol. Die weinrote Lösung, die dauernd unter Stickstoff gehalten wird, setzt allmählich violette Kristalle ab, die rasch abgesaugt, mit Alkohol

und Äther gewaschen und im Vakuum über festem Kali getrocknet werden. Das trockene Salz ist gut haltbar an der Luft, unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, es zersetzt sich beim Erhitzen mit Lösungsmitteln. Das Salz ist stark paramagnetisch.

[Co stien<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O Ber. Cl 12,40% Co 10,30%  
Gef. „ 12,17%, 12,18% „ 10,31%, 10,33%.

25. [Co stien C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]. Entsteht beim Eintragen von 1 Mol trockenem Chlorid (24) in 1 Mol warme, wäßrige Kaliumoxalatlösung unter Durchleiten von Stickstoff. Man kocht 15 Minuten und läßt im Stickstoffstrom abkühlen. Hellroter, kristalliner Niederschlag unlöslich in Wasser und Alkohol.

Co stien C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O Ber. Co 14,92% N 7,09%  
Gef. „ 15,36%, 15,27% „ 6,88%, 6,90%.

26. [Hg stien Cl<sub>2</sub>]. Versetzt man eine alkoholische Sublimatlösung mit einer solchen von 1—4 Mol stien, so entsteht stets dasselbe Salz als weißer, feinkristalliner Niederschlag. Das Diamminsalz ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in siedendem Alkohol. Zur Reinigung wurde das Rohpräparat im Soxleth mittels Alkohol extrahiert.

[Hg stien Cl<sub>2</sub>] Ber. Hg 41,49% Cl 14,67%  
Gef. „ 41,54%, 41,55% „ 14,49%, 14,69%.

27. [Zn stien<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>. Aus den wäßrigen Lösungen von 1 Mol ZnSO<sub>4</sub> und 2 Mol stien. Der weiße Niederschlag wird aus Alkohol umkristallisiert, das Salz ist auch in Wasser erheblich löslich.

[Zn stien<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O Ber. Zn 10,52% N 9,01%  
Gef. „ 10,42%, 10,44% „ 9,16%, 9,21%.

## II. Phenyläthylendiaminkomplexe (K. M. DIJKEMA)

Die Darstellung erfolgt in derselben Weise wie bei den stien-Verbindungen, meist aus wäßrigen Lösungen. Meist konnten die Salze in Wasser gelöst werden. Beim Einengen der filtrierten Lösung im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder festem Kali scheiden sich die Salze in reiner kristallisierter Form ab. Im einzelnen erhielt man so u. a.

28. [Ni phenen<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, blaue Kristalle, löslich in Wasser und Alkohol (blau), etwas in Azeton. Das Kristallwasser wird ohne Farbänderung bei 80° abgegeben.

29. [Ni phenen<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Die blaue Form kristallisiert bei langsamem Eindunsten der blauen, wäßrigen Lösung im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bei zu starkem oder zu raschem Einengen entsteht



## Analysen

		% Ni oder Cu		% N		% Cl, Br, J oder ClO <sub>4</sub>		% H <sub>2</sub> O(CHCl <sub>3</sub> )	
		gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
1	gelb	9,71	10,08	9,51	9,52			6,09	6,11
2	gelb	8,66	8,63	8,20	8,23			0	0
3	gelb	9,69	9,64	13,53	13,85			0	0
4	blau	9,52	9,55	8,91	9,00			—	—
5	gelb	9,97	9,85	9,24	9,19			—	—
6	gelb	8,99	9,01	—	8,61			11,24	11,17
7	blau	—	10,21	—	—			—	—
8	blau	9,68	9,70	9,19	9,27			—	—
9	gelb	8,04	8,14	7,73	7,76			6,45	6,30
10	blau	7,84	7,90	7,50	7,58			—	—
11	gelb	5,89	5,90	6,91	6,92			24,31	24,44
12	blau	7,26	7,27	7,27	7,27			—	—
13	violett	—	7,31	7,71	7,72			—	—
14	violett	8,04	8,05	—	4,92			0	0
15	grün	5,29	5,32	13,48	13,65			0	0
16	violett	9,72	9,68	—	—			—	—
17	violett	10,96	11,02	13,48	13,65	11,99	12,13	3,15	3,12
18	blau	9,58	9,57	—	—	23,90	23,91	2,73	2,71
19	blau	—	9,82	—	—	24,50	24,54	—	—
20	blau	9,87	9,98	7,50	7,52	34,00	34,00	—	—
28	blau	10,62	10,63	13,29	13,42			—	—
29	gelb	10,36	10,46	9,49	9,52			0	0
30	blau	14,94	14,93	8,98	9,00			—	—
31	blau	18,62	18,27	7,13	7,20			—	—
	blau	13,18	13,29			20,13	20,15	8,3	8,2
	gelb	10,42	10,38			16,18	16,24	6,6	6,4
	blau	11,86	11,92	17,09	17,21	37,43	37,48	—	—
	blau	5,76	5,76	5,55	5,60			7,4	7,3
								4,2	4,2

neben blauem auch gelbes, wasserfreies Salz. Das blaue Dihydrat geht bei kurzem Erwärmen (15 Minuten) auf 45° in das wasserfreie, gelbe über.

Beide Salze lösen sich in Wasser (blau) und Alkohol (blau).

30.  $[\text{Ni phenen}_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Beim Eindunsten der wäßrigen Lösung als hellblaues Kristallpulver. Beim Erhitzen auf 80° oder auf 40—45° im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  geht es in die gelbe, wasserfreie Form über, die ihrerseits bei höherem Erhitzen (auf etwa 120°) in das blaue, wasserfreie Isomere umgewandelt wird. Löslich in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe.

31.  $[\text{Ni phenen}_2](\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{SBr})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Aus der wäßrigen Lösung des Chlorides (28) und alkoholischer Lösung von d- $\alpha$ -Bromkampfer- $\pi$ -sulfonsaurem Ammoniak.

Das blaue, ausfallende Salz wurde aus Alkohol umkristallisiert. Sehr wenig löslich in Wasser, viel besser in Alkohol mit blauer Farbe.

*Groningen, Laboratorium für anorganische und physikalische Chemie der Ryks-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juni 1939.



## Die Silicide des Calciums

Von VICTOR LOUIS<sup>1)</sup> und H. HEINRICH FRANCK

Mit 3 Abbildungen im Text

Die Silicide des Calciums, und zwar sowohl deren Darstellung und Eigenschaften, als auch ihr Verhalten gegen Stickstoff, sind mehrmals Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Nachdem KOLB und FORMHALS<sup>2)</sup> Calciumsilicide und deren Verhalten beim Erhitzen in Stickstoff untersucht hatten, waren es in neuerer Zeit besonders LOTHAR WÖHLER und Mitarbeiter, die die Erforschung dieses Gebietes besonders gefördert haben.

Eine neuerliche Untersuchung auf diesem Gebiet, versprach durch Anwendung neuer Untersuchungsmethoden, und von neuen Gesichtspunkten aus, für bislang nicht oder nur mangelhaft erklärbare Erscheinungen Deutungen zu finden, und über diese Kenntnis hinaus neue Einblicke in das System Ca-Si zu ermöglichen, vor allem im Hinblick auf die Verwandtschaft, welche die Calciumsilicide mit der entsprechenden Kohlenstoffverbindung, dem Calciumcarbid und weiterhin auch die Azotierprodukte der Silicium- mit denen der Kohlenstoffverbindung aufweisen.

### A. Das Calciummonosilicid $\text{Ca}_2\text{Si}_2$

Von den beiden zur Zeit mit Sicherheit bekannten Siliciden ist das Monosilicid  $\text{Ca}_2\text{Si}_2$  bzw.  $(\text{CaSi})_n$  zum ersten Male von WÖHLER und Mitarbeitern untersucht worden<sup>3)</sup>. Es ist ihnen gelungen, das bis dahin immer wieder beschriebene Silicid, welches mehr Ca enthielt, als das längst bekannte Disilicid  $\text{CaSi}_2$ , rein darzustellen, und einwandfrei als  $(\text{CaSi})_n$ , wahrscheinlich  $\text{Ca}_2\text{Si}_2$ , zu identifizieren.

Die Darstellung durch die genannten Autoren erfolgte durch rasches Erhitzen der reinen, feingepulverten Komponenten im theoretischen Verhältnis 1:1 oder auch mit Si-Überschuß bis zu 100%,

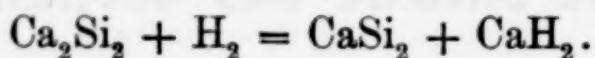
<sup>1)</sup> D 83.

<sup>2)</sup> A. KOLB u. R. FORMHALS, Z. anorg. Chem. 64 (1909), 342.

<sup>3)</sup> L. WÖHLER u. F. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. 120 (1921), 49.

bezogen auf obiges Verhältnis, auf etwa 1050° und Abschrecken des Gemisches nach erfolgter, sehr lebhafter Reaktion.

Das Monosilicid entsteht nach WÖHLER<sup>1)</sup> als eine bei niedriger Temperatur instabile Verbindung und wandelt sich, am besten beim Wiedererhitzen in H<sub>2</sub>, innerhalb kurzer Zeit quantitativ in das beständige Disilicid um:



Nach diesen Angaben wurden unsere ersten Versuche zur Darstellung von Monosilicid ausgeführt. Als Ausgangsstoffe wurde reines Calcium von Schering-Kahlbaum sowie 98—100% Silicium der Firma Fränkel u. Landau verwendet. Nach der sehr lebhaften Reaktion in der Heizzone (1050°) des elektrischen Ofens wurde das Reaktionsprodukt rasch in einen von außen gekühlten Teil des Ofenrohres geschoben. Während des Versuches wurde zur Vermeidung der Oxydation trockenes CO<sub>2</sub> im langsamen Strom durch das Heizrohr geleitet. Das Produkt zeigte, wie die von WÖHLER hergestellten Präparate, ein blasiges Aussehen und war oft teilweise von einem Anflug von CaO bedeckt.

### 1. Analyse

Die analytische Untersuchung wurde zunächst in völliger Anlehnung an die bereits von MOISSAN<sup>2)</sup> ausgearbeitete, von WÖHLER angewendete Methode durchgeführt. Es wurden zunächst aus dem Reaktionsgut solche Teile ausgesucht, die dem Aussehen nach CaO-frei waren. Sie wurden gepulvert, mit HCl und dann mit H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> zersetzt, die Flußsäure mit Schwefelsäure vertrieben und das zurückbleibende elementare Silicium abfiltriert und gewogen. Im Filtrat wurde zunächst das Fe ausgefällt und dann Ca in üblicher Weise durch Fällern als Oxalat und Titrieren mit n/10-KMnO<sub>4</sub>-Lösung bestimmt. Ein anderer Teil wurde zur Bestimmung des Gesamtsiliciums durch Alkalikarbonat aufgeschlossen und das Si durch Abrauchen mit HCl als SiO<sub>2</sub> bestimmt.

Die Übereinstimmung der auf diese Weise erhaltenen Werte mit den von der Theorie geforderten war jedoch nicht zufriedenstellend.

Die DEBYE-SCHERRER-Diagramme (Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung 1,539 Å mit Ni-Filter; R = 28,65 mm) der Produkte zeigten, daß auch in den ausgesuchten Stücken immer noch CaO in erheblicher Menge vorhanden war. Zur Entfernung des Oxyds wurden die zu unter-

<sup>1)</sup> L. WÖHLER u. F. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. 120 (1921), 49.

<sup>2)</sup> H. MOISSAN u. W. DILTHEY, Compt. rend. 134 (1908), 503.



suchenden Präparate gepulvert, durch ein Sieb (Din 80) gegeben, und dann mehrere Stunden mit alkoholischer  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung geschüttelt. Das Silicid wurde dabei nicht angegriffen, das  $\text{CaO}$  aber als  $\text{CaCl}_2$  vollständig gelöst. Derartig vorbehandelte Präparate waren, wie das DEBYE-SCHERRER-Diagramm zeigte,  $\text{CaO}$ -frei, und die Analysenergebnisse stimmten mit den von der Theorie für  $\text{Ca}_2\text{Si}_2$  geforderten Werten besser überein. (Vgl. Versuch 13 in Tabelle 1).

Im Röntgendiagramm waren neben dem vorherrschenden Monosilicid wechselnde Mengen einer anderen, den ebengenannten Analysenergebnissen nach  $\text{Ca}$ -ärmeren Verbindung erkennbar. Da das Silicium sich nicht vollständig an der Umsetzung beteiligt, vielmehr stets etwa 10%, wie bei WÖHLER, zurückbleiben, konnte es sich bei dem Nebenprodukt um das Disilicid  $\text{CaSi}_2$  handeln. Die nach den Vorschriften von WÖHLER hergestellten Produkte erwiesen sich also nicht als reine Präparate von  $\text{Ca}_2\text{Si}_2$ , sondern enthielten daneben noch in wechselnden Mengen  $\text{CaO}$  und  $\text{Si}$ , sowie wahrscheinlich  $\text{CaSi}_2$ .

Für die röntgenographische Untersuchung war nur ein möglichst reines Monosilicid wertvoll. Da ein Überschuß von  $\text{Ca}$  die Bildung von Monosilicid begünstigen und gleichzeitig den Gehalt an unverbundenem  $\text{Si}$  vermindern müßte, wurde das Verhältnis von  $\text{Ca}$  zu  $\text{Si}$  in einer Versuchsreihe regelmäßig zugunsten des  $\text{Ca}$  verschoben, und die dabei entstehenden Produkte untersucht. Bei einem Mol-Verhältnis von  $\text{Ca}:\text{Si}$  wie 2:1 gelang es erstmalig, ein Produkt herzustellen, welches unter 0,5% an freiem  $\text{Si}$ , kein Disilicid, und, nach Auslaugung mit alkoholischer  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung, auch kein  $\text{CaO}$  enthielt und lediglich durch 1,5–2%  $\text{Fe}_2\text{Si}$  verunreinigt, danach also ein 98%iges Monosilicid war. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Nr.	Angew. Menge	% freies $\text{Si}$	% $\text{Fe}_2\text{Si}$	% $\text{CaO}$	% $\text{Ca}$	% $\text{Si}$	% Cu      % Si	
							bezogen auf reines $\text{Ca}_2\text{Si}_2$	
13	0,1848	8,26	2,38	—	45,70	43,5	51,32	48,69
17	0,2571	0,43	1,60	—	57,46	40,6	58,56	41,44
20	0,2196	0,37	1,54	—	57,16	40,81	58,32	41,68
21	0,1782	0,51	1,70	—	57,10	40,64	58,41	41,58

Für  $\text{Ca}_2\text{Si}_2$  berechnet: 58,55%  $\text{Ca}$ ; 41,45%  $\text{Si}$

Monosilicid solchen Reinheitsgrades ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden und erschien daher für genauere Untersuchungen besonders geeignet.

Das DEBYE-SCHERRER-Diagramm der Verbindung war sehr linienreich und konnte bisher nicht für die Bestimmung der Elementarzelle herangezogen werden; es ermöglichte aber die Identifizierung von monosilicidhaltigen Präparaten mit einer Sicherheit, die auf analytischem Wege nicht zu erreichen war.

## 2. Verhalten des Calciummonosilicids beim Erhitzen

Nach WÖHLER besitzt das Monosilicid als bei tieferer Temperatur unbeständige Verbindung das Bestreben, sich unter Abgabe von Ca in das stabile Disilicid umzuwandeln. Die Beziehungen zwischen diesen beiden Siliciumverbindungen beanspruchen besonderes Interesse in der Gegenüberstellung mit dem  $\text{CaC}_2$ ; so wie das  $\text{CaSi}_2$  dem  $\text{CaC}_2$  entspricht, kann das Monosilicid mit dem von einigen Forschern<sup>1, 2)</sup> zur Erklärung der Vorgänge bei der Azotierung angenommenen Ca-Subcarbid verglichen werden.

Das 98 % ige Monosilicid wurde nach den Angaben von WÖHLER im Wasserstoffstrom erhitzt; die erwartete Reaktion blieb jedoch, auch beim längeren Erhitzen auf höhere Temperaturen, aus; im offenbaren Widerspruch zu den Ergebnissen von WÖHLER<sup>3)</sup>, nach denen bereits 10—15 Minuten dauerndes Erhitzen auf  $1000^\circ$  quantitativ zu Disilicid führen sollte.

Die röntgenographische Untersuchung der so behandelten Produkte zeigte, in Übereinstimmung mit der Analyse, daß es sich nach wie vor um das reine Monosilicid handelte. Dabei wiesen aber diese Diagramme, verglichen mit denen der Ausgangsprodukte, eine geringfügige Veränderung der Struktur auf, die sich im Verschwinden einiger feinerer Linien und im Auftreten von einfachen an Stelle einiger Doppellinien bemerkbar machte. (Vgl. Diagramme 1 und 2 S. 122). Nach dem Aussehen der Diagramme wurde die Erscheinung als „Vereinfachung“ bezeichnet.

Es wurde festgestellt, daß das Auftreten der Vereinfachung von der Art des Gases, in welcher die Erhitzung erfolgt, unabhängig ist, vorausgesetzt, daß das Gas bei der Versuchstemperatur das Silicid nicht angreift, und daß sie auch im Hochvakuum erfolgt.

Die erste zur Erklärung des Vorganges gemachte Annahme, es handele sich bei den im Gitterbau verschiedenen Produkten um

<sup>1)</sup> G. ERLWEIN, C. WARTH u. R. BEUTNER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 17 (1911), 177.

<sup>2)</sup> V. EHRLICH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 28 (1922), 529.

<sup>3)</sup> L. WÖHLER u. F. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. 120 (1921), 49.



eine Hoch- und Tieftemperaturform, konnte nach experimenteller Prüfung zunächst nicht aufrecht erhalten werden. Gleichgültig, ob man das unvereinfachte Monosilicid nach dem Wiedererhitzen abschreckte oder nicht, wurde stets die vereinfachte, also die Tieftemperaturform, erhalten. Durch deren Wiedererhitzen und Abschrecken war es gleichfalls nicht möglich, zu der Hochtemperaturform zu gelangen.

Es wurde dann vermutet, daß die Urform von der Darstellung her geringe Mengen Ca in das Gitter einschließt; beim Wiedererhitzen tritt das Ca aus, wird durch  $H_2$  bzw.  $N_2$  gebunden oder verdampft im Vakuum, und das Monosilicid nimmt die ihm eigene, einfachere Struktur an. Dieser Vorgang konnte analytisch nicht erfaßt werden, da die in Frage kommenden Ca-Mengen nur sehr gering sein können und das freiwerdende Metall Gelegenheit hat, sich mit dem stets vorhandenen unverbundenen Si umzusetzen. Sollte diese Annahme zutreffen, so müßte es möglich sein, durch bewußtes Verhindern des Ca-Austrittes beim Wiedererhitzen auch die Vereinfachung unmöglich zu machen.

Durch Erhitzen von unvereinfachtem Monosilicid in einer kleinen, zugeschweißten Eisenbombe mit möglichst wenig schädlichem Raum gelangte man nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Das offenbar in sehr geringer Menge anwesende Calcium-Metall konnte sich anscheinend mit dem Bombenmaterial verbinden oder sich wenigstens an diesem niederschlagen. Um diese Möglichkeit auszuschließen, wurde das Monosilicid mit 25% Ca zur Pille gepreßt und diese, in einer Stahlbombe mit dichtschießendem massiven Stempel zugeschweißt, erhitzt.

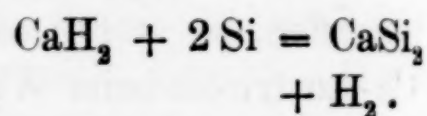
Es gelang durch den so erzeugten Calciumdampfdruck, das im Gitter eingeschlossene Ca am Freiwerden zu verhindern und das Monosilicid in der ursprünglichen Form, also unvereinfacht, wiederzuerhalten. Umgekehrt ergab Erhitzen von bereits vereinfachtem Monosilicid mit 25% Ca unter denselben Versuchsbedingungen im wesentlichen die unvereinfachte Form zurück.

Es handelt sich hierbei wohl um zwei Modifikationen des  $Ca_2Si_2$ , welche einander verwandt sind und ineinander übergeführt werden können. Da die Menge Calcium, welche im Sinne der Entstehung des neuen Gitters wirksam ist, nur sehr gering sein kann und weiterhin die Menge des bei der Darstellung des Monosilicids vorhandenen Calciums ohne Einfluß im Sinne weiterer Strukturänderung bleibt, ist es nicht anzunehmen, daß die Verschiedenheit der beiden Gitter Ausdruck einer chemischen Veränderung ist.

Der Reihenfolge deren Entstehung gemäß soll die primär, bei der Darstellung aus den Elementen entstehende Ca-haltige Modifikation mit I, die aus dieser beim Wiedererhitzen sich bildende, Ca-freie Form mit II bezeichnet werden (vgl. Abb. 1 und 2).

Während bisher die Darstellung von Monosilicid stets zur Form I führte, gelang es durch Anwendung der oben dargelegten Erkenntnisse, Form II unmittelbar darzustellen.

Das Erhitzen von Calciumhydrid mit Silicium im Wasserstoffstrom führt nach WÖHLER<sup>1)</sup> zur Bildung von Disilicid:



Nach dem Ergebnis, daß reines Monosilicid sich beim Wiedererhitzen nicht in Disilicid umzuwandeln vermag, war zu erwarten, daß diese Umsetzung, mit entsprechend veränderten Mengen, zur Bildung von Monosilicid führt. Da bei dieser Umsetzung das

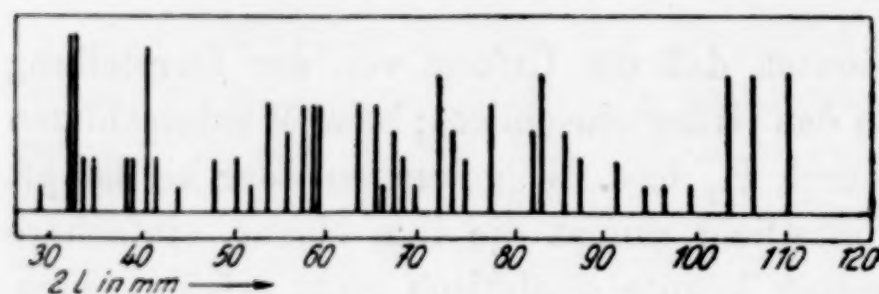


Abb. 1. Calciummonosilicid I  
DEBYE-SCHERRER-Diagramm

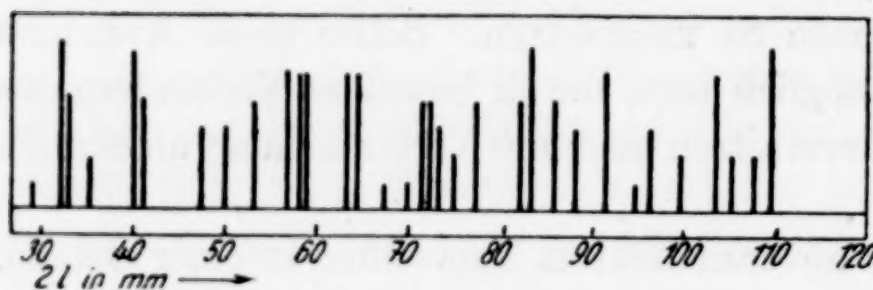


Abb. 2. Calciummonosilicid II  
DEBYE-SCHERRER-Diagramm

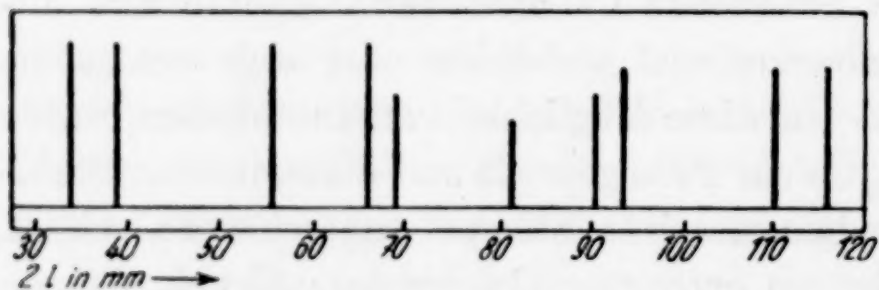
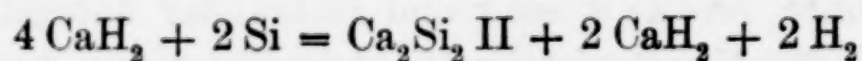


Abb. 3. Dicalciummonosilicid  $\text{Ca}_2\text{Si}$   
DEBYE-SCHERRER-Diagramm

freie Ca fehlen würde, müßte das Monosilicid in der Form II anfallen. Versuche ergaben, daß bei einem Molverhältnis von  $\text{CaH}_2 : \text{Si} = 2 : 1$  und einer Temperatur von  $1050^\circ$  die Umsetzung tatsächlich nach



verläuft, unter Bildung von Monosilicid II (Nachweis durch Röntgenogramm). Es gelang also auf diesem neuen Wege, unter Vermeidung des die Form I bedingenden freien Calciums, unmittelbar die Form II zu erhalten.

<sup>1)</sup> L. WÖHLER u. F. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. 120 (1921), 49.

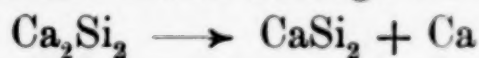


### 3. Die Umwandlung von Calciummonosilicid in Calciumdisilicid

Die Versuche, die zur Auffindung der Modifikation II führten, zeigten, daß im Gegensatz zu L. WÖHLER<sup>1)</sup>, reines Monosilicid sich beim Wiedererhitzen nicht in Disilicid umwandelt. Da geprüft werden mußte, ob nicht eine gewisse, in den Präparaten von WÖHLER stets vorhandene Menge freien Siliciums zum Einsetzen der Reaktion erforderlich sei, wurde reines Monosilicid mit steigenden Mengen (bis zu 30%) Si versetzt, in H<sub>2</sub> erhitzt, ohne daß die Umwandlung dadurch bewirkt werden konnte.

Die Reaktion, wie sie von WÖHLER formuliert worden ist, ist auch als Disproportionierung, nicht als Umsetzung mit noch vorhandenem oder zugesetztem Silicium aufzufassen. Eine solche Umsetzung trat stets nur bei solchen Präparaten auf, die bereits größere Mengen Disilicid enthielten.

Versuche zeigten, daß das Disilicid, gleichgültig, ob es bei der Darstellung von Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> mitentstanden oder nachträglich beigemischt war, von einer bestimmten Mindestmenge an die Umwandlung:



als Keimsubstanz auszulösen vermag.

Tabelle 2

% CaSi <sub>2</sub>	Zeit in Std.	Temp. in °	Röntgen- befund
5	1,5	910	Mono II
10	1,5	910	"
15	1,5	910	"
18	1,5	910	"
20	1,5	910	Di
20	1,5	910	"
20	1,5	910	"
25	1,5	910	"
30	1,5	910	"

Wie obige Zusammenstellung zeigt, ist ein Zusatz von mindestens 20% „Di“ zum reinen Monosilicid erforderlich, um die, nach WÖHLER, von selbst verlaufende Umsetzung auszulösen. Die Vermutung, daß die Präparate von WÖHLER meist nicht reines Monosilicid waren, wird damit erneut bekräftigt.

### B. Das Dicalciummonosilicid Ca<sub>2</sub>Si

Neben den untersuchten Siliciden der Zusammensetzung CaSi<sub>2</sub> und Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> war bis jetzt kein anderes Silicid des Calciums mit Sicherheit bekannt.

<sup>1)</sup> L. WÖHLER u. F. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. 120 (1921), 49.

L. WÖHLER und O. SCHLIEPHAKE<sup>1)</sup> haben zwar bei der Durchführung von thermischen Analysen Ca-reicher Silicide das Bestehen eines weiteren, Ca-reicheren Silicides von der Zusammensetzung  $\text{Ca}_2\text{Si}$  vermutet; diese, scheinbar sehr unbeständige Verbindung jedoch nicht dargestellt.

Sollte dieses Silicid beständig genug sein, um überhaupt isoliert werden zu können, so müßte es sich auf grundsätzlich demselben Wege, wie das gleichfalls instabile Monosilicid, d. h. aus den Komponenten durch Erhitzen und Abschrecken gewinnen lassen. Es gelang, durch kurzes (1—2 Minuten) Erhitzen eines feingepulverten Gemenges im Molverhältnis von  $\text{Ca}:\text{Si} = 4:1$  auf etwa  $1100^\circ$  im elektrischen Ofen bis zur eintretenden Reaktion und rasches Abschrecken, in einer Atmosphäre von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  oder  $\text{N}_2$ , ein dem Aussehen nach den bis jetzt hergestellten Präparaten ähnliches Produkt zu erhalten. Das DEBYE-SCHERRER-Diagramm des angefallenen Reaktionsproduktes zeigte jedoch neben  $\text{CaO}$  die Anwesenheit einer Verbindung von bis jetzt nicht beobachtetem, hochsymmetrischem Bau.

### 1. Analyse und Eigenschaften

Die Analyse erforderte, in noch höherem Maße wie bisher, die Entfernung des  $\text{CaO}$ , des evtl. freien  $\text{Ca}$ , sowie der im Augenblick der Umsetzung entstandenen Hydride bzw. Nitride desselben. Die in solchen Fällen mit Erfolg angewendete heiße alkoholische Ammonchloridlösung griff jedoch außer den Verunreinigungen auch das Hauptprodukt sichtbar an. Es wurde daher erst mit reinem Alkohol, dann unter Zufügen von verdünnter, kalter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung mehrere Stunden bis zum Verschwinden des  $\text{CaO}$  im Diagramm ausgelaugt und dadurch die Zersetzung in mäßigen Grenzen gehalten. Das so vorbehandelte Präparat zeigte bei der Analyse, abzüglich des geringen Gehaltes an verunreinigendem Eisen, Werte für  $\text{Ca}$  und  $\text{Si}$ , wie sie in Tabelle 3 angeführt sind.

Tabelle 3

Nr.	Angew. Menge	% Freies Si	% $\text{Fe}_2\text{Si}$	% $\text{CaO}$	% $\text{Ca}$	% $\text{Si}$	% $\text{Ca}$ % $\text{Si}$	
							bezogen auf reines $\text{Ca}_2\text{Si}$	
65	0,2316	0,08	0,95	—	73,0	26,0	73,80	26,30
66	0,2008	0,12	0,87	—	73,84	25,09	74,50	25,41
67	0,1804	0,00	0,96	—	73,40	25,18	74,36	25,62

Für  $\text{Ca}_2\text{Si}$  berechnet:  $\text{Ca} = 74,1\%$ ,  $\text{Si} = 25,9\%$

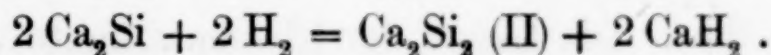
<sup>1)</sup> L. WÖHLER u. O. SCHLIEPHAKE, Z. anorg. allg. Chem. 151 (1926), 1.



Die Zusammensetzung ergab sich daraus zu  $\text{Ca}_2\text{Si}$ ; das vorliegende Präparat war also Dicalciummonosilicid, welches, und zwar ziemlich rein, darzustellen somit zum ersten Male gelungen war.

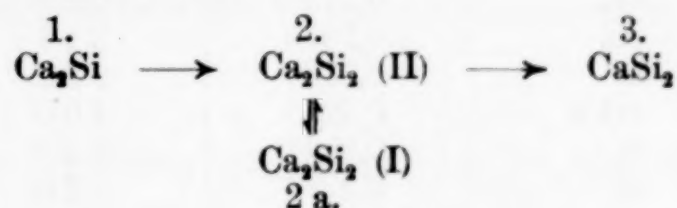
Beim Lagern an der Luft wurde das Dicalciummonosilicid allmählich angegriffen. Alkohol wirkte deutlich zersetzend, noch viel stärker Wasser, welches die anderen Silicide fast gar nicht angreift. Mit verdünnter (2 n)  $\text{HCl}$  erfolgte augenblickliche Zersetzung unter Zurücklassung von weißem Kieselsäurehydrat, jedoch ohne Bildung selbstentzündlicher Siliciumwasserstoffe. Diese Reaktion unterscheidet die Verbindung sowohl vom Monosilicid, welches unter diesen Bedingungen neben Kieselsäurehydrat selbstentzündliche Siliciumwasserstoffe bildet, als auch von dem gelbes Silicon und Wasserstoff bildenden Disilicid.

Erhitzen des Dicalciummonosilicids in  $\text{H}_2$  oder  $\text{N}_2$  führte, von etwa  $800^\circ$  angefangen, zur Bildung von Monosilicid:



Die Umsetzung führte, bei  $900^\circ$  beispielsweise nach einer Stunde, wie das Diagramm zeigte, nur zu Monosilicid neben Hydrid. Erhöhung der Temperatur bewirkte schnellere Umwandlung. Stets entstand, wie zu erwarten, Monosilicid II.

Nach diesem Befunde kann die Reihe der Calciumsilicide, unter Einbeziehung der Umwandlung Mono I  $\rightleftharpoons$  Mono II, folgendermaßen schematisch geordnet werden:



Der Übergang von 1. nach 2. wird durch Erhitzen ausgelöst, während das stabilere System 2. zu seinem Übergang in 3. des Zusatzes von 3. bedarf. Die Umwandlung 2.—2a. ist wie oben beschrieben umkehrbar.

Das Disilicid ist, als bei tieferer Temperatur beständigste Verbindung, der Endpunkt der Reihe. Die Erreichung der jeweils energieärmeren Stufe erfolgt unter Abgabe von Calcium, und zwar geht diese bei den Übergängen 1.  $\longrightarrow$  2. und 2.  $\longrightarrow$  3. durch Abspaltung der stöchiometrischen Menge Ca unter Entstehung einer Ca-ärmeren Verbindung, beim Übergang 2a.  $\longrightarrow$  2. jedoch unter Freiwerden wesentlich geringerer Mengen unter Änderung der Gitterstruktur vor sich (vgl. Analysendaten der einzelnen Verbindungen).

## 2. Strukturuntersuchung

Wie bereits erwähnt, deutete das Röntgendiagramm des in der beschriebenen Weise durch Auslaugen gereinigten Dicalciummonosilicids, zum Unterschied von denen der anderen beiden Silicide, auf hochsymmetrischen, vermutlich kubischen Bau (vgl. Abb. 3, S. 122). Es wurde daher der Versuch unternommen, aus dem DEBYE-SCHERRER-Diagramm allein Anhaltspunkte zur Feststellung der Kristallstruktur zu gewinnen. Tatsächlich ließ sich die quadratische Form eines kubischen Gitters mit  $a = 4,7 \text{ \AA}$  aufstellen. Da bei der entsprechenden Indizierung des Gitters nur Linien mit geradzahligem  $(h + k)$ ,  $(k + l)$  und  $(h + l)$  auftreten, ist eine kubisch flächenzentrierte Elementarzelle anzunehmen. Die Gitterkonstante wurde durch Extrapolation der aus den einzelnen Linienabständen folgenden  $a$ -Werte auf  $\vartheta = 90^\circ$  genau bestimmt<sup>1)</sup>, wobei die Extrapolationskurve so gelegt wurde, daß die Tangente im Punkte  $\vartheta = 90^\circ$  horizontal verläuft.  $\left(\frac{da}{d\vartheta} = 0\right)^2$ . Die Länge der Elementarkante ergab sich auf diese Weise zu  $a = 4,73_4 \text{ \AA}$ .

Tabelle 4  
Ca<sub>2</sub>Si

$\vartheta^\circ$	Intensität	$\sin^2 \vartheta$	$h k l$	$a$
16° 33'	sst	0,0811	1 1 1	4,677
19° 11'	sst	0,1080	2 0 0	4,683
27° 32'	sst	0,2136	2 2 0	4,713
32° 42'	sst	0,2920	3 1 1	4,724
34° 20'	m	0,3180	2 2 2	4,726
40° 36'	schw	0,4235	4 0 0	4,730
45° 99'	m	0,5026	3 3 1	4,732
46° 39'	st	0,5286	4 2 0	4,733
52° 47'	st	0,6342	4 2 2	4,7337
57° 38'	st	0,7134	5 1 1	4,7340
			(3 3 3)	

Die weitere Untersuchung der Struktur scheiterte an dem Umstand, daß es nicht gelang, das spezifische Gewicht des reinen Dicalciummonosilicids zu bestimmen. Für diese Bestimmungen standen entweder die mit einem großen Prozentsatz von Verunreinigungen behafteten Rohprodukte, oder, nach deren Auslaugung mit alkoholischer  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung nur die mehr oder weniger amorphe Kieselsäure zur Verfügung.

<sup>1)</sup> G. KETTMANN, Z. Physik 53 (1929), 198.

<sup>2)</sup> F. WEVER u. O. LOHRMANN, Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 14 (1932), 137.



säurehydrat enthaltenden Präparate zur Verfügung. Deren spezifisches Gewicht konnte aber keinen Anhalt für die Bestimmung des Elementarzelleninhaltes geben.

### C. Zusammenfassung

1. Nach genauer Festlegung der Darstellungsbedingungen für das Calcium-Monosilicid, gelang es, diese Verbindung in bisher nicht erzielter Reinheit darzustellen (98%). Durch Aufnahme von DEBYE-SCHERRER-Diagrammen wurde das Vorhandensein zweier Modifikationen I und II beim Monosilicid festgestellt und die Bedingungen, unter denen deren Entstehung und gegenseitige Umwandlung erfolgen, ermittelt.

2. Die Umwandlung des Monosilicids in das stabile Disilicid wurde untersucht und die Abhängigkeit dieser Umwandlung von der Keimwirkung des Disilicids bei diesem Vorgang, auch mengenmäßig, festgestellt.

3. Die erstmalig durchgeführte Darstellung und Untersuchung des Dicalciummonosilicids  $\text{Ca}_2\text{Si}$  erlaubte es, die Reihe der Calciumsilicide um ein weiteres Glied zu bereichern. Der Kristallbau dieser Verbindung konnte weitgehend geklärt werden.

4. Die DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen der reinen Verbindungen und deren Gemische untereinander ergaben für sämtliche im System Ca-Si auftretende Phasen das Fehlen von gegenseitiger Löslichkeit.

***Berlin-Charlottenburg, Centrallaboratorium der Bayerischen Stickstoffwerke.***

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juni 1939.

## Calciumsilicide und Stickstoff

Von H. HEINRICH FRANCK und VICTOR LOUIS<sup>1)</sup>

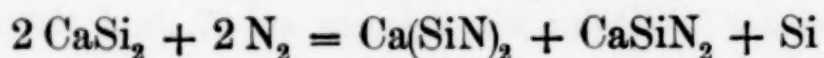
Mit 2 Abbildungen im Text

Ebenso wie bei den Untersuchungen der Calcium–Silicium-Verbindungen hat auch hier WÖHLER das Verdienst, die grundlegenden Verhältnisse untersucht und vor allem die analytische Seite des Problems weitgehend geklärt zu haben<sup>2, 3)</sup>. Unsere Ergebnisse über die Calciumsilicide eröffneten darüber hinaus gute Aussicht für eine erneute Untersuchung über den Ablauf der Azotierungs-Reaktionen.

Die Azotierung sowohl vom Di- als auch vom Monosilicid ist besonders dazu geeignet, die bereits mehrfach berührte Analogie zwischen Ca-Silicid und Ca-Carbid zu betrachten. Hier, wo sowohl das Analogon des Calciumcarbides, als auch das des hypothetischen Calciumsubcarbides rein darstellbar und der Untersuchung zugänglich sind, läßt sich die Berechtigung zweier, der Erklärung der Azotierungs-Vorgänge beim Calciumcarbid dienender Annahmen in der Anwendung auf die entsprechenden Siliciumverbindungen prüfen.

### A. Die Azotierung des Calciumdisilicids

Nach L. WÖHLER reagiert das  $\text{CaSi}_2$  mit  $\text{N}_2$  nach der Gleichung:



unter etwa je hälftiger Bildung von Calciumsilicocyanid und Calciumsilicocyanamid. Erhöhung der Reaktionstemperatur begünstigt die Bildung des Cyanids. Daneben entsteht, durch Einwirkung des Stickstoffs auf freiwerdendes bzw. vorhandenes Silicium Siliciumnitrid  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und, in geringer Menge, Calciumnitrid.

Die Umsetzung verläuft nach obiger Gleichung ohne Zwischenstufen. Die Vermutung, daß das etwaige Primärprodukt Cyanid sekundär in Cyanamid und Silicium zerfällt, wird dadurch widerlegt, daß bei kurzer (15 Minuten) Azotierung die Analyse des Produktes

<sup>1)</sup> D 83, vgl. die vorangehende Arbeit.

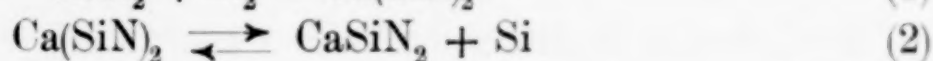
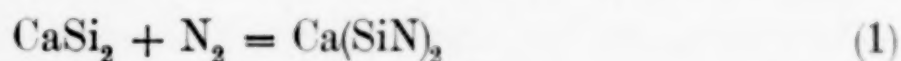
<sup>2)</sup> L. WÖHLER u. O. BOCK, Z. anorg. allg. Chem. **134** (1924), 221.

<sup>3)</sup> L. WÖHLER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **32** (1926), 420.



ungefähr dasselbe Verhältnis Cyanid/Cyanamid aufweist, wie es nach langdauernder (20 Stunden) Azotierung auftritt. Die Möglichkeit einer sekundären Umwandlung erscheint dadurch ausgeschlossen.

Soweit die Aussagen von WÖHLER. Die auffällige äußere Übereinstimmung mit der Azotierung von Calcium — insbesondere aber von Bariumcarbid<sup>1)</sup> legte es nahe, ebenfalls zwei Teilvorgänge zu vermuten, von denen der erste die Bildung von Cyanid, der zweite aber dessen teilweiser Zerfall in Cyanamid und Silicium wäre. Die Teilreaktion 2 wäre als Gleichgewichtsreaktion und die ganze Umsetzung, im Gegensatz zu der Auffassung von WÖHLER, wie folgt zu formulieren:



Diese Formulierung des Reaktionsverlaufes ist aber nur bedingt zulässig. Während bei den analogen Carbidazotierungs-Reaktionen keine Nebenreaktionen störend auftreten, wird hier das im Verlauf der Teilreaktion (2) entstehende Silicium seinerseits vom Stickstoff unter Bildung von Siliciumnitrid gebunden und damit der Reaktion entzogen.

Die Folge wäre, daß je nach den Geschwindigkeiten, mit denen die Einstellung des Gleichgewichts verläuft und sich Siliciumnitrid bildet, das Gleichgewicht, wie es durch (2) dargestellt wird, entweder laufend gestört oder gar nicht erst erreicht werden würde.

### 1. Versuchsbedingungen und Analyse

Die Azotierungsversuche wurden im elektrischen Ofen durchgeführt. Das Stickstoffgas, welches im langsamen Strom durch das Pythagoras-Heizrohr geleitet wurde, enthielt 0,15—0,2% an Verunreinigungen und wurde noch mit  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet.

Die jeweiligen Ausgangsprodukte wurden, um vergleichbare Ergebnisse in jedem Fall zu gewährleisten, stets auf dieselbe Korngröße (Sieb Din 80) gepulvert und in Mengen von etwa 2 g im Nickelschiffchen auf Reaktionstemperatur erhitzt. Nach Beendigung des Versuches wurde das Reaktionsgut durch rasches Herausziehen aus der Heizzone abgeschreckt.

Die Untersuchungen von WÖHLER<sup>2)</sup> zeigten, daß der Gesamtstickstoffgehalt der Azotierprodukte bereits nach 6—8 Stunden kaum

<sup>1)</sup> H. H. FRANCK u. R. NEUBNER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 10 (1934), 693.

<sup>2)</sup> L. WÖHLER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 32 (1926), 420.  
Z. anorg. allg. Chem. Bd. 242.

mehr zunimmt, die Azotierung nach dieser Zeit also praktisch beendet ist. Dementsprechend wurden die Versuche über eine Mindestdauer von 8 Stunden ausgedehnt und außerdem durch Unterbrechung der Azotierung nach der Hälfte der Zeit und Pulvern des gesinterten Produktes für gleichmäßige Durchazotierung gesorgt. Die qualitative Untersuchung der so erhaltenen Präparate erfolgte mittels DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen, die auch hier sichere Rückschlüsse auf die entstandenen Verbindungen erlaubten.

Die Analyse der zur Entfernung von CaO mit alkoholischer  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung vorbehandelten Produkte erfolgte nach der von WÖHLER<sup>1)</sup> angegebenen Methode. Der Gehalt an Calciumsilicocyanamid, das salzsäurelöslich ist, wurde durch Behandeln mit 2 n-HCl festgestellt; in der Lösung konnten dann die einzelnen Bestandteile auf üblichem Wege quantitativ bestimmt werden. Im HCl-unlöslichen Rückstand wurde zunächst in einem Teil das freie Si, das Fe und das Ca, in einem anderen nach Aufschluß mit Alkalikarbonat das Gesamt-Si, und im dritten dann nach Aufschluß mit  $\text{H}_2\text{F}_2$  der Stickstoff nach KJELDAHL bestimmt. Die Werte ergaben den Gehalt an  $\text{Ca}(\text{SiN})_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und freiem Si.

## 2. Versuchsergebnisse

Die ersten Versuche mit Calciumdisilicid bestätigen die Angaben von WÖHLER. Es bildete sich, nach 8 stündiger Azotierung bei  $1050^\circ$ , ein Produkt, welches neben freiem Si und Siliciumnitrid, im wesentlichen Silico-Cyanid und Silico-Cyanamid in etwa gleichen Mengen enthielt. Mit steigenden Temperaturen bildete sich mehr Cyanid.

Es wurde sodann, ausgehend von einem Disilicid mit 40% freiem Silicium zum Ausgleich des Si-Verlustes durch Nitridbildung, die Abhängigkeit des Cyanidgehaltes von der Temperatur im Bereich von  $900\text{--}1300^\circ$  untersucht, wobei sich das mit Erhöhung der Temperatur immer stärkere Anwachsen des Cyanidgehaltes erneut zeigte (vgl. Teil A der Tabelle 1). Die Reaktion des Disilicids mit Stickstoff verläuft unter Wärmeentwicklung. Die Temperaturen stiegen, besonders bei größeren Mengen, nach Einsetzen der Reaktion innerhalb weniger Sekunden um  $200\text{--}300^\circ$ , und das Reaktionsprodukt war stets gesintert. Die Azotierung erfolgt demnach offenbar praktisch bei einer so hohen Temperatur, daß unabhängig von anderen Überlegungen eine ausschließliche Bildung von  $\text{Ca}(\text{SiN})_2$  allein deshalb

<sup>1)</sup> L. WÖHLER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **32** (1926), 420.



anzunehmen ist. Es erfolgt zunächst eine Anlagerung von  $N_2$  an das  $CaSi_2$ -Molekül unter Bildung des mit steigender Temperatur zunehmende Beständigkeit zeigenden Silicocyanids. Dieses  $Ca(SiN)_2$  müßte dann, wie aus Gl. (2) hervorgeht, in Analogie zum System  $CaC_2 \rightarrow Ca(CN)_2$  in zweiter Stufe zum Teil in Cyanamid und Silicium zerfallen.

Wenn diese Annahme zutrifft, müßte es möglich sein, durch Erhitzen von Calciumsilicocyanid zu Cyanamid und Silicium zu gelangen, und zwar u. U. in Mengen, die den bei der betreffenden Temperatur bei unmittelbarer Azotierung erhaltenen entsprechen. Cyanamidfreies Cyanid mit geringen Beimengungen an Silicium und Siliciumnitrid konnte durch Behandlung der Azotierprodukte mit HCl gewonnen werden. Solches Cyanid wurde jeweils 8 Stunden auf Temperaturen von 1000—1250° erhitzt. Das Ergebnis war der teilweise Zerfall des Cyanids nach Gl. (2), wobei das Mengenverhältnis der Zerfallsprodukte, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, dem bei direkter Azotierung beobachteten gut entsprach. Die oben geäußerte Vermutung über den Reaktionsverlauf wurde somit in großen Zügen bestätigt.

Tabelle 1

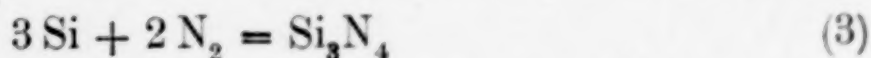
Der Gehalt an  $CaSi_2N_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur, ausgehend von  $CaSi_2$  mit 40% Si (A) und  $CaSi_2N_2$  (verunreinigt durch 26,1% Si, 4,3%  $Si_3N_4$ ) (B)

A				B			
Nr.	Temp. ° C	Zeit Std.	% $CaSi_2N_2$	Nr.	Temp. ° C	Zeit Std.	% $CaSi_2N_2$
117	550	8	57,8	—	—	—	—
118	1000	8	64,2	141	1000	8	62,1
120	1075	8	72,5	142	1075	8	73,0
121	1120	8	79,1	143	1120	8	79,3
122	1150	8	82,3	144	1150	8	82,9
123	1200	8	87,8	145	1200	8	88,6
124	1250	8	93,3	146	1250	8	93,2

Es kann nunmehr auf die Überlegungen eingegangen werden, warum die zur Feststellung der Abhängigkeit des Calciumsilicocyanidgehaltes von der Temperatur dienenden Versuche mit stark siliciumhaltigem Disilicid durchgeführt wurden. Wenn es sich bei der Umsetzung



tatsächlich um ein temperaturabhängiges Gleichgewicht handelt, müßten sich bei der Bestimmung desselben abweichende Werte ergeben, sobald der Gehalt an freiem Silicium infolge der Reaktion:



unter den durch die Menge des Cyanamids bei dieser Temperatur bedingten Wert sinkt. Der hohe Anfangsgehalt an Silicium sollte die notwendige Mindestmenge unbedingt gewährleisten und damit die Einstellung des Gleichgewichts ermöglichen.

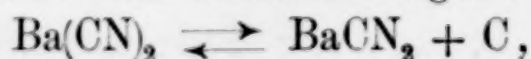
Das Massenwirkungsgesetz ist nur auf den zum Schmelzen gekommenen Teil des gesinterten Systems anwendbar. Dieses erklärt die Wirkung des Siliciums, dessen Sättigungskonzentration in der Schmelze erreicht sein muß. Sobald diese durch Verminderung des Siliciumgehaltes unterschritten wird, vermag das Silicium im Sinne des Massenwirkungsgesetzes einen Einfluß auf das Gleichgewicht auszuüben. Ein Überschuß an festem Si kann aber, da in diesem Falle die Sättigungskonzentration bereits erreicht ist, das Gleichgewicht nicht entsprechend beeinflussen.

Versuche, die mit Disilicid von 11 bzw. 1,5% Gehalt an freiem Silicium ausgeführt wurden, zeigten die Richtigkeit dieser Überlegung (Tabelle 2). Eine solche Wirkung des Siliciums ist aber nur erklärbar unter Annahme einer Gleichgewichtsreaktion nach (2), nicht aber durch das von WÖHLER angenommene Nebeneinanderentstehen von Cyanid und Cyanamid (vgl. die Zahlen in Tabelle 1 und 2).

Tabelle 2

Nr.	Zeit Std.	Temp. ° C	% Freies Si	% $\text{CaSi}_2\text{N}_2$
119	8	1050	40	70,2
122	8	1150	40	82,3
124	8	1250	40	93,3
129	8	1050	11	67,9
130	8	1150	11	75,4
131	8	1250	11	79,3
153	8	1050	1,5	63,8
154	8	1150	1,5	68,6
155	8	1250	1,5	70,3

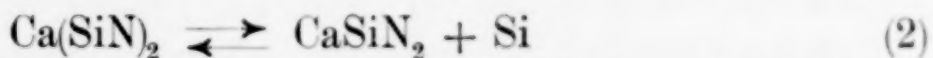
Es ist, wie bereits geschildert, gelungen, ausgehend vom Cyanid durch Wiedererhitzen die entsprechenden Mengen Cyanamid und Si zu erhalten. Versuche, das Gleichgewicht ausgehend von Cyanamid und Si, d.h. von einem cyanamidreichen Azotierprodukt ausgehend, zu erreichen, blieben ohne Erfolg. Die Zusammensetzung des Produktes änderte sich beim Wiedererhitzen auf höhere Temperaturen nicht. Es liegt hier derselbe Fall vor, wie bei der Untersuchung des Gleichgewichtes



welches sich von der Cyanamidseite her nur dann erreichen läßt, wenn die Bedingungen zur Bildung einer Schmelze erfüllt sind. Im



vorliegenden Falle gelang es aber nicht, die Produkte zum Schmelzen zu bringen. Daran scheiterte vorläufig der lückenlose Beweis für die Kennzeichnung der Teilreaktion 2 als Gleichgewichtsumsetzung, wenn auch die bisher erzielten Ergebnisse eine solche Auffassung durchaus stützen. Diese Lücke zu schließen ist, wie sich weiter unten zeigen wird, auf einem anderen Wege gelungen (vgl. S. 136). Es sei hier nur das Ergebnis vorausgenommen. Unter Bedingungen, die das Zustandekommen einer Schmelze gewährleisten, wandelt sich reines Calciumsilicocyanamid mit Silicium in Cyanid um. Die Umsetzung



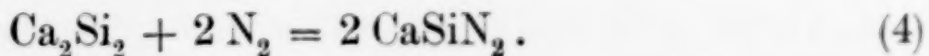
konnte somit einwandfrei als reversible Gleichgewichtsreaktion charakterisiert werden.

## B. Die Azotierung von Calciummonosilicid

### 1. Allgemeines

Beim Disilicid führten unsere Versuche entgegen der Auffassung von WÖHLER zu einer neuen, sich an die Vorgänge bei der Azotierung von  $\text{CaC}_2$  anlehnenden Formulierung des Reaktionsverlaufes.

Die Azotierung von Monosilicid unterscheidet sich bei WÖHLER im wesentlichen nicht von seiner Auffassung über die analoge Reaktion beim Disilicid. Es ist auch, wenn man seine Feststellung, nach welcher Monosilicid sich beim Wiedererhitzen schon innerhalb von 10–15 Minuten quantitativ in Disilicid umwandelt, berücksichtigt, nicht verwunderlich, daß es ihm gelingt, eine über das Disilicid verlaufende Azotierung von Monosilicid experimentell zu stützen. Es entstehen danach bei der Azotierung von Monosilicid ebenfalls Calciumsilicocyanid neben Calciumsilicocyanamid in vergleichbaren Mengen, die Ausbeute an letzterem ist aber, verglichen mit den aus Disilicid erhaltenen Produkten, etwas größer, vielleicht durch direkte Azotierung des Monosilicids nach:



Dieser Umsetzung kommt jedoch nach WÖHLER's Ansicht nur eine untergeordnete Bedeutung zu.

Es ist aber von uns gezeigt worden<sup>1)</sup>, daß nur Monosilicid, das bereits etwa 20% Disilicid enthält, sich beim Wiedererhitzen quantitativ in letzteres zu verwandeln vermag; nicht aber das im Laufe unserer Untersuchung dargestellte reine (98%) Monosilicid. Es erschien demnach ausgeschlossen, daß bei der Azotierung von reinem Monosilicid die Reaktion über das Disilicid hätte verlaufen können.

<sup>1)</sup> V. LOUIS u. H. H. FRANCK, vgl. voranstehende Arbeit.

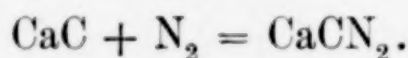
## 2. Vorversuche

Die Versuchsanordnung unterschied sich nicht von der bereits bei der Untersuchung von Disilicid geschilderten. Es konnte festgestellt werden, daß die Azotierung des reinen Monosilicids erheblich langsamer verläuft als die des Disilicids. Röntgenographische Untersuchungen zeigten, daß solche, unvollständig azotierte oder in der Azotierung unterbrochene Produkte neben dem Azotierprodukt je nach dem Azotiergrad wechselnde Mengen Monosilicid, niemals dagegen Disilicid enthielten. Wurde aber bereits disilicidhaltiges Monosilicid untersucht, so fand sich dabei stets Disilicid, offenbar als Zwischenprodukt. Dementsprechend zeigten auch solche Präparate keinen Unterschied in der Geschwindigkeit der Azotierung, verglichen mit reinem Disilicid.

## 3. Azotierung von Monosilicid

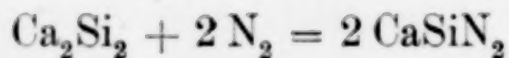
Nach diesen Vorversuchen konnte es keinem Zweifel mehr unterliegen, daß die Azotierung des reinen Monosilicids, im Gegensatz zu der Auffassung von WÖHLER, sich in ihrem Ablauf von der des Disilicids durchaus unterscheidet.

Die bereits erwähnte Subcarbidtheorie<sup>1, 2)</sup> nimmt bekanntlich zur Erklärung der Azotierung von Calciumcarbid die Existenz der hypothetischen Verbindung  $\text{CaC}$  an, welche durch direkte Anlagerung des Stickstoffs Calciumcyanamid bilden soll:



Auch bei dem dem Subcarbid analog zusammengesetzten Monosilicid war ein derartiger Verlauf der Reaktion nicht unwahrscheinlich. Es müßte sich aber bei einer solchen Umsetzung nach (4) als Reaktionsprodukt lediglich Cyanamid bilden können, was den Feststellungen von WÖHLER, nach denen sich Cyanamid neben Cyanid bilden sollen, widersprechen würde. Entsprechende Versuche zeigten, daß, unabhängig von Temperatur und Erhitzungsdauer, bei der Azotierung von disilicidfreiem Monosilicid stets nur Calciumsilicocyanamid in einer dem Ausgangsprodukt äquivalenten Menge entstand. Die Bildung von Cyanid konnte in keinem Falle nachgewiesen werden (vgl. Tabelle 3).

Der Verlauf der Azotierung von reinem Monosilicid konnte somit, der Gleichung



<sup>1)</sup> G. ERLWEIN, C. WARTH u. R. BEUTNER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 17 (1911), 177.

<sup>2)</sup> V. EHRLICH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 28 (1922), 529.



entsprechend, eindeutig bewiesen werden. Damit war zugleich die Möglichkeit gegeben, das bis jetzt nicht für sich darstellbare Calciumsilicocyanamid rein darzustellen (vgl. Abb. 1 und Tabelle 3).

Für disilicidhaltiges, also umwandlungsfähiges Monosilicid konnte der von WÖHLER angenommene Reaktionsverlauf über das Disilicid bestätigt werden.

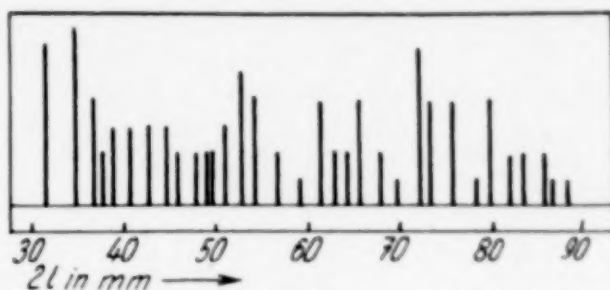


Abb. 1. Calciumsilicocyanamid  $\text{CaSiN}_2$   
DEBYE-SCHERRER-Diagramm

Tabelle 3

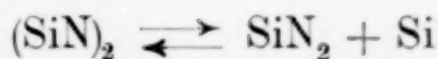
Nr.	Zeit Stunden	Temp. ° C	Löslich in 2 n-HCl %	In der Lösung		
				% Ca	% Si	% N
214	6	1200	99,2	41,6	29,3	29,1
215	12	1200	99,4	41,2	29,5	29,3
216	8	1100	99,0	41,4	29,3	29,3
217	8	1300	99,5	41,7	29,1	29,2

Berechnet für  $\text{CaSiN}_2$ : 41,66% Ca; 29,17% Si; 29,17%  $\text{N}_2$

Die Azotierung von reinem Monosilicid verläuft stark exotherm, so daß das Reaktionsprodukt, Cyanamid, stets geschmolzen oder gesintert ist.

Die Temperatur, bei welcher die Sinterung von  $\text{CaSiN}_2$ -Si-Gemischen beginnt, wurde zu etwa 1350° bestimmt. Bis zu diesen Temperaturen sind aber die obenerwähnten (S. 132/133) Versuche zum Nachweis des Gleichgewichtscharakters der Reaktion Gl. (2) nicht ausgedehnt worden.

Die Möglichkeit, durch Azotierung des reinen Monosilicids zu einem reinen Cyanamid zu gelangen, das während der Reaktion geschmolzen war, gab den Weg frei zur Erreichung des Gleichgewichts



von der Silicocyanamidseite her.

Es wurde 98% iges Monosilicid, mit Silicium in Mengen von 5—40% vermischt, in üblicher Weise azotiert und die entstehenden Produkte sorgfältig untersucht.

Es zeigte sich dabei, im Gegensatz zu nahezu Si-freiem Monosilicid, daß sich neben Cyanamid auch Cyanid bildete, und zwar in mit zunehmendem Siliciumgehalt steigenden Mengen. Es entsteht also in flüssiger Phase, genau wie bei Azotierungsprozeß des  $\text{CaC}_2$ , aus  $\text{CaSiN}_2$  und Si  $\text{CaSi}_2\text{N}_2$ .

Tabelle 4

Azotierung von  $\text{Ca}_2\text{Si}_2$  mit Silicium-Zusatz

Nr.	% Si-Zusatz	Temperatur °C	Zeit Stunden	% $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{N}_2$
183	5	1200	8	14,2
184	10	1200	8	29,8
185	15	1200	8	46,9
187	20	1200	8	64,3
189	30	1200	8	86,0
190	35	1200	8	88,0
191	40	1200	8	87,6

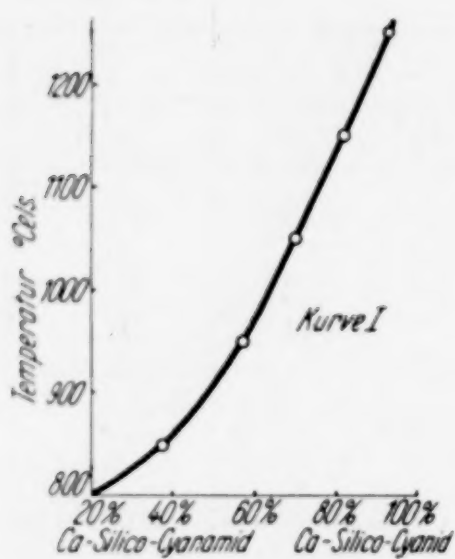


Abb. 2. Gleichgewichtskurve Silicocyanamid  $\rightleftharpoons$  Silicocyanid

Bei genügender Menge freien Silicium konnte die bei der Azotierung von Disilicid unter analogen Bedingungen beobachtete Zusammensetzung des Azotierproduktes erreicht werden (vgl. Tabelle 4).

Es war damit der letzte noch fehlende Beweis für das Auftreten eines reversiblen Gleichgewichtes bei der zur Erklärung der Azotierung des Disilicids angenommenen Teilreaktion:



erbracht worden. Die Kurve I zeigt daher den ungefähren Verlauf des Gleichgewichtes Cyanid—Cyanamid im Temperaturbereich von 900—1300°.

### C. Zusammenfassung

1. Der Reaktionsverlauf bei der Azotierung sowohl vom Disilicid als auch vom Monosilicid wurde geklärt.

Es zeigte sich, daß das Disilicid mit Stickstoff primär Calciumsilicocyanid bildet, welches dann bis zu einem temperaturabhängigen Gleichgewicht in Calciumsilicocyanamid und Silicium zerfällt. Das Gleichgewicht kann von beiden Seiten ausgehend erreicht werden. Durch Bildung von Siliciumnitrid aus dem dabei entstehenden Silicium kann das Gleichgewicht gestört, bzw. dessen Einstellung verhindert werden. Die Azotierung des Disilicids verläuft demnach analog derjenigen von Calciumkarbid, wodurch eine Analogie dieser beiden Verbindungen festgestellt wird, welche weit über äußere Ähnlichkeiten hinausgeht.



2. Die Ergebnisse unserer Untersuchung über die Calciumsilicide<sup>1)</sup> verlangten eine entsprechende Änderung der von WÖHLER vertretenen Auffassung hinsichtlich der Azotierung von reinem Monosilicid. Es konnte gezeigt werden, daß die Azotierung von reinem Monosilicid als eine Anlagerung von Stickstoff an das Molekül unter entsprechend ausschließlicher Bildung von Calciumsilicocyanamid aufzufassen ist.

Es zeigt sich somit, daß, die Existenz einer Verbindung  $\text{CaC}$  vorausgesetzt, eine direkte Azotierung derselben zu  $\text{CaCN}_2$  im Bereich des Möglichen liegen würde. Genau so aber, wie das Analogon des Carbids, das  $\text{CaSi}_2$  entsprechend der „Cyanidtheorie“ und nicht etwa über das „Subsilicid“  $\text{Ca}_2\text{Si}_2$ , azotiert wird, besteht auch beim Carbid, wo prinzipiell ähnliche Verhältnisse vorliegen, nicht die Veranlassung, für die Erklärung der Azotierung einen Umweg über das hypothetische Subcarbid anzunehmen.

3. Die Azotierung von reinem Monosilicid ermöglichte es, zum ersten Male reines, nur durch Spuren von Silicium und Siliciumnitrid verunreinigtes Calciumsilicocyanamid,  $\text{CaSiN}_2$ , darzustellen.

4. Wie bereits bei der Untersuchung des Dicalciummonosilicids  $\text{Ca}_2\text{Si}$ <sup>1)</sup>, festgestellt werden konnte, wandelt sich dieses beim Erhitzen in  $\text{N}_2$  innerhalb kurzer Zeit quantitativ in das Monosilicid  $\text{Ca}_2\text{Si}_2$  um. Da diese Umwandlung bereits bei Temperaturen eintritt, bei welchen Reaktion mit Stickstoff noch nicht erfolgt, verläuft die Azotierung des Dicalciumsilicides auf dem Umwege über das Monosilicid. Der Reaktionsverlauf entspricht also dem beim Monosilicid festgestellten.

<sup>1)</sup> V. LOUIS u. H. H. FRANCK, vgl. voranstehende Arbeit.

**Berlin-Charlottenburg 1, Centrallaboratorium der Bayerischen Stickstoffwerke A.-G.**

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juni 1939.

## Beiträge zur Kenntnis der Allotropie des Arsens

VON HERBERT STÖHR

Mit einer Abbildung im Text

Bei einer Untersuchung, die anderen Zielen gewidmet war, brauchte man den Wert für die magnetischen Suszeptibilität des elementaren Arsens. Für diese geben sowohl K. HONDA<sup>1)</sup> wie auch M. OWEN<sup>2)</sup>  $\chi_{\text{Atom}} = -23 \cdot 10^{-6}$  an. Als wir selbst Arsenpräparate, die durch mehrfache Sublimation im Hochvakuum gereinigt waren, magnetisch untersuchten, erhielten wir Werte, die mit denen von HONDA und OWEN nicht übereinstimmten. Da der Diamagnetismus stets kleiner gefunden wurde, vermutete man zunächst, daß noch paramagnetische Verunreinigungen vorhanden waren. Sorgfältig wiederholte Reinigungsversuche änderten jedoch nichts. Es konnte sich daher nur um eine Auswirkung der Allotropie des Arsens handeln.

Tabelle 1

Vergleich der vier allotropen Formen des Arsens (nach MELLOR)

	Metallisch	Gelb	Grau <sup>3)</sup>	Braun
Farbe	stahl-grau	gelb	grau bis schwarz	blaß rötlich-braun bis dunkelbraun
Licht-durchlässigkeit	undurchsichtig	durchscheinend	durchscheinend	undurchsichtig
Kristallform	trigonal	kubisch	kryptokristallin	amorph
Dichte	5,72	(2,06)	4,64	3,67—4,13
elektrische Eigenschaften	Leiter	Nichtleiter	Nichtleiter	Nichtleiter

<sup>1)</sup> K. HONDA, Ann. Phys. u. Chem. **32** (1910), 1027.

<sup>2)</sup> M. OWEN, Ann. Phys. u. Chem. **37** (1912), 657.

<sup>3)</sup> Wird in der Literatur sehr oft als „schwarzes“ Arsen bezeichnet.



Bereits BERZELIUS wußte, daß es mehrere Modifikationen des Arsens gibt. Als Ergebnis vieler diesem Gegenstand gewidmeter Untersuchungen werden z. B. in dem Handbuch von MELLOR<sup>1)</sup> vier verschiedene Modifikationen angegeben, die in der vorstehenden Tabelle aufgeführt sind.

Von diesen Formen scheiden für unsere Betrachtungen die gelbe und die braune Modifikation aus. Für die Darstellung der anderen bewährte sich schließlich die Sublimation im Hochvakuum. Die Proben befanden sich dabei in abgeschmolzenen Glasrohren von etwa 30 cm Länge und 1,5 cm lichter Weite. Diese wurden in schräger Lage in einen elektrischen Ofen gebracht, dessen Temperatur an der heißesten Stelle etwa 550° betrug. Die obere Hälfte des Rohres ragte aus dem Ofen heraus. Nach etwa 1/2 Tag war die Hauptmenge des Arsens (Einwaage 10—15 g) an die kälteren Stellen des Rohres sublimiert. Man konnte sehr deutlich 3 Zonen unterscheiden: In einem Bereich, dessen Temperatur um 300° herum lag, schied sich ein breites Band von silberweißem, gut kristallisiertem Arsen ab ( $\alpha$ -Arsen). Dann folgte eine schmale Zone, in der sich praktisch überhaupt nichts niedergeschlagen hatte. Bei etwa 200° hatte sich eine dicke Schicht silberweißes, stark spiegelndes Arsen abgesetzt, das seinem Aussehen nach amorph war und äußerlich keine Kristallflächen oder Kristallkanten zeigte; der Bruch war muschelig ( $\beta$ -Arsen). Dieses Sublimationsprodukt ging nach der kälteren Seite des Rohres hin in eine dritte Form über, die aus silberweißen, miteinander verwachsenen Stäbchen bestand (Absitztemperatur etwa 100°). Die Bruchflächen der einzelnen Stäbchen waren gleichfalls muschelig ( $\gamma$ -Arsen). Wurde die Sublimation des Arsens nicht im Vakuum, sondern im schnellen Wasserstoffstrom durchgeführt, so erhielt man außer den bereits genannten Formen, die dabei allerdings nicht so sauber anfallen, in den kälteren Teilen des Sublimationsrohres (< 100°) eine erhebliche Menge eines grauschwarzen, sehr feinteiligen Pulvers ( $\delta$ -Arsen). Ließ man schließlich das Arsen aus dem Schmelzfluß erstarren, so bildete sich stets die kristallisierte  $\alpha$ -Form.

In Abb. 1 sind die photographischen Aufnahmen des  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Arsens in 3 facher Vergrößerung wiedergegeben.

Über das Verhalten dieser Formen an der Luft ist folgendes zu bemerken: Während die  $\beta$ - und die  $\gamma$ -Form des Arsens monatelang unverändert

<sup>1)</sup> J. W. MELLOR, A. comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry Bd. IX (1929), 19.

an der Luft haltbar sind, wird das kristallisierte  $\alpha$ -Arsen — den Angaben von BERZELIUS entsprechend — innerhalb weniger Tage schwarz. Dieses rührt offenbar von der Bildung eines Oxydationsproduktes her; denn der Vorgang ist mit einer Gewichtszunahme verbunden. So nahm z. B. eine Probe, die sich im geschlossenen Wägegglas im Exsikkator befand, im Verlauf von 2 Monaten um 5% an Gewicht zu.

Die verschiedenen Formen des Arsens wurden röntgenographisch und magnetisch untersucht; außerdem bestimmte man die Dichten.

1. Röntgenographische Untersuchung. Die kristallisierte Form des Arsens ( $\alpha$ -Arsen) lieferte ein scharfes Röntgendiagramm,

 $\alpha$ -Arsen $\beta$ -Arsen $\gamma$ -Arsen

Abb. 1. Verschiedene Formen des sublimierten Arsens

das sich im Einklang mit den Literaturangaben rhomboedrisch indizieren ließ. Für die Gitterkonstante erhielt man  $a_{\text{rh}} = 4,123 \pm 0,008 \text{ \AA}$ , für den Rhomboederwinkel  $\alpha = 54^\circ 10' \pm 3'$ . Vergleicht man die Werte mit den Literaturangaben (Tabelle 2), so ergibt sich eine vollständige Übereinstimmung mit den Werten von HÄGG und HYBINETTE<sup>1)</sup>.

Tabelle 2

Für $z=2$	A. J. BRADLEY <sup>2)</sup>	S. v. OLSHAUSEN <sup>3)</sup>	W.H.WILLOT u. E.J.EVANS <sup>4)</sup>	G. HÄGG u. A. G. HYBINETTE <sup>1)</sup>	W. TRZEBIATOWSKI u. E. BRYJAK <sup>5)</sup>
$a_{\text{rhom}} =$	4,142 Å	4,151 Å	4,135 Å	4,123 Å	4,123 <sub>s</sub>
$\alpha =$	54° 7'	53° 43'	54° 7,5'	54° 10'	54° 4,5'

<sup>1)</sup> G. HÄGG u. A. G. HYBINETTE, Philos. Mag. J. Sci. (7) **20** (1935), 913.

<sup>2)</sup> A. J. BRADLEY, Philos. Mag. J. Sci. **47** (1924), 657.

<sup>3)</sup> S. v. OLSHAUSEN, Z. Kryst. **61** (1925), 463.

<sup>4)</sup> W. H. WILLOT u. E. J. EVANS, Philos. Mag. J. Sci. (7) **18** (1934), 114.

<sup>5)</sup> W. TRZEBIATOWSKI u. E. BRYJAK, Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938), 255.



Alle anderen Formen des Arsens erwiesen sich als röntgenamorph (DEBYE-SCHERRER-Verfahren, Cu- $K_\alpha$ -Strahlung). Dieses Ergebnis hatte man für die  $\gamma$ -Form des Arsens nicht erwartet, da diese äußerlich einen kristallisierten Eindruck macht.

2. Dichtemessungen. Für das kristallisierte  $\alpha$ -Arsen fand man pyknometrisch  $d_{25}^4 = 5,73 \pm 0,01$ , was mit der Röntgendichte (5,78) und den Literaturwerten befriedigend übereinstimmt. Das glasige  $\beta$ -Arsen ergab ebenfalls gut reproduzierbare Werte; man fand  $4,73 \pm 0,01$ . Ganz ähnliche Dichtewerte sind in der Literatur für „schwarzes“ Arsen bereits angegeben worden. Die Dichte der  $\gamma$ -Form ist deutlich höher als die des glasigen Arsens; für drei verschiedene Präparate fand man: 4,97, 5,01 und 5,04. Für die  $\delta$ -Form erhielt man zunächst sehr niedrige, stark schwankende Werte. Es zeigte sich aber, daß diese Präparate nicht oxydfrei waren. Als man neue Präparate dadurch herstellte, daß man oxydfreies Arsen im sorgfältig gereinigten Wasserstoffstrom sublimierte, ergab sich eine wesentlich größere Dichte. Die Werte waren jedoch nicht genau reproduzierbar, sondern schwankten zwischen 5,07 und 5,18. Wir glauben daher, daß die Dichten des  $\gamma$ - und des  $\delta$ -Arsens innerhalb gewisser Grenzen von den Darstellungsbedingungen abhängig sind.

3. Magnetische Messungen. Das käufliche Arsen enthielt magnetisch stark wirksame Verunreinigungen; man fand für die magnetische Suszeptibilität sehr hohe und stark feldstärkenabhängige Paramagnetismuswerte. Nach häufiger Sublimation im Hochvakuum verschwand die Feldstärkenabhängigkeit vollständig.

Die Atomsuszeptibilität der  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Form waren untereinander gleich. Sie entsprachen bei Zimmertemperatur dem Literaturwert für Arsen ( $\chi_{\text{Atom}} = -23 \cdot 10^{-6}$ ). Bei  $-183^\circ$  waren die Werte praktisch die gleichen ( $\chi_{\text{Atom}} = -22,4$  bis  $-22,8 \cdot 10^{-6}$ ). Ganz andere Werte ergaben sich jedoch für das kristallisierte  $\alpha$ -Arsen. Man fand für die magnetische Suszeptibilität bei Zimmertemperatur  $\chi_{\text{Atom}} = -5,5 \pm 1 \cdot 10^{-6}$ , bei  $-183^\circ$ :  $+1 \pm 1,5 \cdot 10^{-6}$ .

Diese Daten stützen sich auf zahlreiche Messungen an verschiedenen Präparaten, die man wie folgt dargestellt hatte: 1. Reinigung von käuflichem Arsen durch mehrfache Sublimation. 2. Reduktion von sublimiertem  $\text{As}_2\text{O}_3$  mit Wasserstoff. 3. Erstarren von gereinigtem Arsen aus dem Schmelzfluß. 4. Umwandlung des  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Arsens in die  $\alpha$ -Form (Sublimieren oder Erhitzen auf etwa  $400^\circ$ ).

4. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen sind in der Tabelle 3 noch einmal zusammengestellt.

Tabelle 3

	Kristallin. Arsen	Amorphes Arsen		
	$\alpha$ -Form	$\beta$ -Form	$\gamma$ -Form	$\delta$ -Form
Aussehen	silber-weiß, metallisch glänzend, kristallin, spröde, hart, wird an der Luft schwarz	silber-weiß, metallisch glänzend, glasig, muscheliger Bruch, spröde, weicher, bleibt monatelang blank	silber-weiß, metallisch glänzend, miteinander verwachs. Stäbchen, spröde, etwas härter als $\beta$ , bleibt monatelang blank	grau-schwarzes, feines Pulver
Kristallform	rhomboedrisch $a_{rh} = 4,123 \pm 0,008 \text{ \AA}$ $\alpha = 54^\circ 10' \pm 3'$	röntgenamorph	röntgenamorph	röntgenamorph
Magnetismus	$+20^\circ: -5,5 \pm 1 \cdot 10^{-6}$ $-183^\circ: +1 \pm 1,5 \cdot 10^{-6}$	$-23,7 \cdot 10^{-6}$ $-22,6 \cdot 10^{-6}$	$-23,0 \cdot 10^{-6}$ $-22,4 \cdot 10^{-6}$	$-23,0 \cdot 10^{-6}$ $-22,8 \cdot 10^{-6}$
Dichte	pyk.: $5,73 \pm 0,01$ röntg.: $5,78 \pm 0,05$	$4,73 \pm 0,01$	4,97; 5,01; 5,04	5,07; 5,07; 5,18

Aus dieser Übersicht folgt, daß das rhomboedrische Arsen eine Sonderstellung einnimmt. Hier liegt eine scharf charakterisierte Modifikation vor. Aus dem geringen Diamagnetismuswert und der von anderen Autoren gemessenen metallischen Leitfähigkeit geht hervor, daß es sich um die den Metallen am nächsten stehende Form des Arsens handelt.

Viel schwieriger ist es, eine Aussage bezüglich der  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Form des Arsens zu machen, da es sich um nicht kristallisierte Stoffe handelt. Obwohl wir den elektrischen Widerstand nicht bestimmt haben, ist nach den Literaturangaben anzunehmen, daß es sich um Isolatoren handelt. Auch der verhältnismäßig hohe Diamagnetismus spricht für nichtmetallische Eigenschaften. Während sich in den magnetischen Eigenschaften keine Unterschiede zeigen, findet sich von der  $\beta$ - zur  $\gamma$ - und zur  $\delta$ -Form ein deutlicher Anstieg der Dichte, der weit außerhalb der Meßfehler liegt. Man muß daher wohl annehmen, daß hier feste Lösungen vorliegen, die mindestens aus zwei Aggregationsformen von Arsen-Atomen bestehen, die sich in ihrer Raumbeanspruchung wesentlich unterscheiden. Von großer Bedeutung scheint dabei zu sein, bei welcher Temperatur sich die einzelnen Formen aus dem Dampf abgeschieden haben. Die bei



den höchsten Temperaturen entstehende  $\beta$ -Form ist wesentlich weiträumiger als die bei tieferen Temperaturen gebildeten  $\gamma$ - und  $\delta$ -Formen.

Da anzunehmen ist, daß es sich bei diesen Formen um metastabile Gleichgewichte innerhalb des glasigen Zustandes handelt, deren Lage von der Temperatur abhängt, wurde versucht, durch nachträgliche Wärmebehandlung die  $\gamma$ - und die  $\delta$ -Form in die  $\beta$ -Form umzuwandeln oder zum mindesten eine Änderung der Dichten zu erreichen. 20 stündiges Erhitzen bei  $270^\circ$  führte jedoch bei der  $\gamma$ - und  $\delta$ -Form zu keiner Dichteänderung. Die Anwendung höherer Temperaturen erwies sich als nicht möglich, da Präparate beider Formen, die man 2 Tage lang auf  $280^\circ$  erhitzt hatte, bereits in die stabile  $\alpha$ -Form übergegangen waren. Die Umwandlung wurde nachgewiesen durch Röntgenaufnahmen, Dichtemessungen und magnetische Messungen. Man erhielt jeweils die für das kristallisierte  $\alpha$ -Arsen charakteristischen Werte.

In der Literatur bestehen noch Unklarheiten darüber, ob das „amorphe“ Arsen bei  $360^\circ$  oder zwischen  $270^\circ$  und  $280^\circ$  in die kristallisierte Form übergeht<sup>1)</sup>. Der Vollständigkeit halber bestimmten wir daher auch die Umwandlungstemperatur des  $\beta$ -Arsens in die  $\alpha$ -Form. Auch hier erhielt man nach halbtägigem Erhitzen auf  $280^\circ$  Röntgendiagramm, Dichte und Suszeptibilität der  $\alpha$ -Form. Die Umwandlungstemperatur liegt dementsprechend für alle drei Formen zwischen  $270^\circ$  und  $280^\circ$ .

Das hier als  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Form beschriebene Arsen entspricht in vielen dem „roten“ Phosphor, dessen physikalische Eigenschaften (z. B. die Dichte) bekanntlich ebenfalls von den Darstellungsbedingungen abhängen. Es ist jedoch beim Arsen noch nicht gelungen, eine entsprechende kristallisierte Modifikation, die dem monoklinen (HITTOFF'schen) Phosphor analog wäre, zu erhalten.

Herrn Professor KLEMM möchte ich für seine stete Hilfsbereitschaft herzlich danken.

Die vorliegende Untersuchung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, der ich auch an dieser Stelle herzlichen Dank aussprechen möchte.

### Zusammenfassung

Es wird die magnetische Suszeptibilität des kristallisierten Arsens gemessen. Der in der Literatur angegebene Wert ( $\chi_{\text{Atom}} = -23 \cdot 10^{-6}$ )

<sup>1)</sup> Vgl. dazu z. B. J. W. MELLOR, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry Bd. IX (1929), 18.

gilt nicht für kristallisiertes, sondern für amorphes Arsen. Das rhomboedrische Arsen besitzt vielmehr  $\chi_{\text{Atom}}$ -Werte von  $-5,5 \pm 1 \cdot 10^{-6}$  bei Zimmertemperatur und  $+1 \pm 1,5 \cdot 10^{-6}$  bei  $-183^{\circ}$ .

Es werden drei verschiedene Formen des amorphen Arsens beschrieben, die man bei der Sublimation unter bestimmten Bedingungen erhält. Sie unterscheiden sich im magnetischen Verhalten nicht, besitzen jedoch verschiedene Dichten. Die Umwandlung dieser Formen in die kristallisierte  $\alpha$ -Form vollzieht sich zwischen  $270^{\circ}$  und  $280^{\circ}$ .

**Danzig-Langfuhr**, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juli 1939.



## Hydrothermale Reaktionen

II. Mitteilung <sup>1)</sup>

### Magnesiumhydrosilikate. II.

Von WILHELM JANDER und REINHOLD FETT <sup>1)</sup>

Mit 4 Abbildungen im Text

In einer früheren Arbeit von W. JANDER und J. WUHRER <sup>2)</sup> wurde die Bildungsweise von Magnesiumhydrosilikaten aus Silikaten und aus Mischungen von  $MgO$  und  $SiO_2$  bei Temperaturen zwischen  $325^\circ$  und  $350^\circ$  und entsprechend hohen Drucken untersucht. Solche hydrothermalen Reaktionen, die schon oft als Arbeitsweise wissenschaftlicher Untersuchungen gedient haben, können, wenn sie einmal systematisch durchforscht sind, wichtige Schlüsse über die Art der Bildung von natürlichen Mineralien zulassen. Es sind unter diesen Bedingungen Reaktionen möglich, die sonst überhaupt nicht stattfinden oder doch so viel Zeit beanspruchen, daß sie unseren Betrachtungen entzogen sind.

Wie aus den Untersuchungen von JANDER und WUHRER <sup>2)</sup> und aus denen von NOLL <sup>3)</sup> an dem System  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  hervorgeht, ist es zur Aufstellung eines Zustandsdiagramms im hydrothermalen Gebiete am praktischsten, synthetisch vorzugehen und nicht Umwandlungen fertiger, wasserfreier Silikate in wasserhaltige anderer Zusammensetzung vorzunehmen. Denn bei diesen sind häufig die Reaktionsgeschwindigkeiten zu klein oder es bilden sich bei Änderung der Zusammensetzung andere, nicht zum Zustandsdiagramm gehörende Produkte, die eventuell die Reaktionsrichtung beeinflussen könnten. Die Natur selbst geht bei ihren Umsetzungen in wäßrigen Medien im allgemeinen dynamisch vor, weil sie die aus dem Mineral herausgelösten Ionen wegführt. Im Laboratorium aber muß man statisch

<sup>1)</sup> D 30.

<sup>2)</sup> 1. Mitteilung: W. JANDER u. J. WUHRER, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 273.

<sup>3)</sup> W. NOLL, Mineral. petrogr. Mitt. [Abt. B. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **48** (1936), 213.

Z. anorg. allg. Chem. Bd. 242.

arbeiten, wenn man nicht sehr komplizierte und schwierig zu handhabende Apparaturen anwenden will. Wir sind daher diesmal fast stets von  $\text{MgO}$  (p. a. von Merck) und alkalifreiem Siliziumdioxid (hergestellt durch Hydrolyse von Siliziumtetrachlorid) ausgegangen. Nur selten zogen wir auch die Reaktionen des Ortho- und Metasilikates mit Wasser in den Kreis der Betrachtungen, die wir uns, wenn es sich nicht um natürliche Produkte handelte, durch Reaktion im festen Zustande herstellten<sup>1)</sup>.

JANDER und WUHRER konnten einmal aus Mischungen von  $\text{MgO}$  und  $\text{SiO}_2$  in bestimmten Verhältnissen bei Temperaturen von  $325^\circ$  und  $350^\circ$ , also unterhalb des kritischen Punktes des Wassers, sowohl Talk als auch Serpentin synthetisieren. Außerdem untersuchten sie unter diesen Bedingungen die Einwirkung von neutralen, sauren und alkalischen Wässern auf natürliche und synthetische Magnesiumortho- und -metasilikate und konnten dabei weitgehendst die allgemeinen Umwandlungsbedingungen zu Serpentin und Talk festlegen und deren Bildungsweise in der Natur aufklären. Mehrere Gründe bewogen uns, diese Versuche im selben System wesentlich weiter auszudehnen. Ziel unserer Untersuchungen war:

1. Klärung der Reaktion der Talk- und Serpentinbildung bei anderen Temperaturen und Aufstellung eines Zustandsdiagrammes.
2. Erforschung der Wirkung des Wasserdampfdruckes auf die Serpentin- und Talkbildung bei verschiedenen Temperaturen.
3. Herstellung von Anthophyllit,  $7 \text{MgO} \cdot 8 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , und Meerschäum,  $2 \text{MgO} \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , da deren Synthese unter hydrothermalen Versuchsbedingungen bisher nicht gelungen war.
4. Synthese der hochbasischen Magnesiumhydrosilikate vom Typus des Chondrodits,  $2 \text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH}, \text{F})_2$ , und Humits,  $3 \text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH}, \text{F})_2$ , auf hydrothermale Wege und Aufklärung ihrer Bildungsweise.

Die Reaktionsgefäße und die Art der Erhitzung waren die gleichen wie bei den früheren Versuchen von JANDER und WUHRER. Nur schreckten wir die Bomben nicht mehr, nachdem sie aus dem Ofen genommen waren, mit Wasser ab, sondern ließen sie auf einer dicken Eisenplatte abkühlen. Vorteil dieser Behandlung war eine wesentliche Schonung des Bombenmaterials, eine Tatsache, die bei Anwendung höherer Temperaturen nicht außer acht gelassen werden darf.

<sup>1)</sup> W. JANDER u. J. WUHRER, Z. anorg. allg. Chem. **226** (1936), 225.



Sowohl im überkritischen Gebiet als auch unterhalb von  $365^{\circ}$  bei kleineren Drucken war eine Berechnung des Druckes notwendig. Hierzu muß die angewandte Wassermenge, das Volumen der Bombe, sowie die Temperatur bekannt sein. Dann kann man aus den experimentell gefundenen Werten von NIEUWENBURG und BLUMENDAHL<sup>1)</sup> die hohen Drucke ermitteln. Bei niedrigen Drucken wurde die Tabelle des spezifischen Volumens von überhitztem Wasserdampf benutzt<sup>2)</sup>.

Zur Untersuchung des Bombeninhalts wurde dieser bei  $120\text{--}180^{\circ}$  getrocknet und röntgenographisch untersucht. Die Aufnahmen erfolgten in einer DEBYE-SCHERRER-Kamera von 57,3 mm Durchmesser mit  $\text{Cu-K}_{\alpha}$ -Strahlung und mit einer Belichtung von durchschnittlich 4 Stunden bei 39 KV und 20 MA.

### I. Die Bildung von Serpentin bei verschiedenen Temperaturen und Drucken

JANDER und WUHRER hatten die Bildung von Serpentin aus  $\text{MgO}$  und  $\text{SiO}_2$  bei  $325\text{--}350^{\circ}$  festgestellt und durch Röntgen-diagramme und Wasserabbau einwandfrei nachgewiesen. Wir untersuchten dieselbe Reaktion in verschiedenen Temperaturgebieten bis zu  $500^{\circ}$  und fanden, daß bei höheren Temperaturen und unter Anwendung entsprechend hoher Drucke die Bildung von Serpentin ohne weiteres möglich ist. Erwartungsgemäß waren hierbei die erhaltenen Produkte trotz kürzerer Reaktionszeiten wesentlich besser kristallisiert.

Auch bei  $300^{\circ}$  gelang noch eine Synthese von Serpentin. Nur war hier die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering. So benötigten wir Tage, um die ersten schwachen Linien des Serpentin zu erkennen. Ob bei noch tieferen Temperaturen eine Bildung von Serpentin möglich ist, kann aus unseren Versuchen nicht entnommen werden, ist aber ohne weiteres zu erwarten.

Diese Versuche wurden alle bei Wasserdampfdrucken ausgeführt, die ungefähr  $10\text{ cm}^3$  Wasser bei einem Volumen von  $20\text{ cm}^3$  entsprachen, das bedeutet bei  $360^{\circ}$  einen Druck von  $200\text{ kg/cm}^2$  und bei  $540^{\circ}$  einen Druck von  $600\text{ kg/cm}^2$ . Es kam nun darauf an, festzustellen, wie der Verlauf bei niedrigeren Drucken ist. Die Versuche wurden so vorgenommen, daß bei bestimmten Temperaturen eine Reihe von Bomben mit verschiedenen Wassermengen erwärmt

<sup>1)</sup> C. J. VAN NIEUWENBURG u. H. B. BLUMENDAHL, Recueil Trav. chim. Pays. Bas 51 (1932), 707.

<sup>2)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen II, 1324.

wurden. Da die eingewogene Mischung von MgO und Kieselsäure immer nur 0,5 g betrug, konnten die berechneten Drucke untereinander recht gut verglichen werden. Es zeigte sich übrigens, daß die Ergebnisse weitgehendst unabhängig von der eingegebenen Menge der Mischung waren.

Schon bei Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes des Wassers konnten wir interessante Tatsachen feststellen. Bei einer Änderung des Druckes in der oben angegebenen Weise, traten bei

Tabelle 1

Temp.	cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	Vol. d. Bombe	Druck kg/cm <sup>2</sup>	Ergebnis
360	0	—	—	Mischung MgO + SiO <sub>2</sub>
	0,1	18,7	16	Orthos. + Mischung
	0,2	17,8	33	Orthos. + Spuren Serpentin
	0,5	18,1	82	Serpentin
	1,0	19,5	152	Serpentin
400	0,1	16,9	18	Orthos.
	0,5	17,7	90	Serpentin
435	0,7	16,3	144	Orthos. + wenig Serpentin
	0,8	17,6	152	Orthos. + Serpentin
	0,9	18,8	160	Serpentin + wenig Orthos.
	1,0	18,0	186	Serpentin
445	3,5	19,5	330	Serpentin
	4,0	17,9	350	Serpentin
	4,5	19,6	355	Serpentin
	5,0	20,1	370	Serpentin
455	0	—	—	Mischung
	0,1	18,5	18	Orthos. + Mischung
	0,5	18,0	95	Orthos.
	1,0	18,1	189	Orthos.
	1,5	17,8	240	Serpentin m. s. w. Orthos.
	2,5	16,0	337	Serpentin
	5,0	17,8	410	Serpentin
	6,0	17,6	447	Serpentin
	7,0	17,9	500	Serpentin
	8,0	19,3	525	Serpentin
500	0	18,5	—	Orthos.
	0,5	17,7	100	Orthos.
	1,0	18,5	200	Orthos.
	2,0	19,0	340	Orthos.
	3,0	17,8	380	Orthos.
	4,0	19,2	460	Orthos.
	5,0	18,0	500	Orthos.
	6,0	19,0	520	Orthos. m. w. Serpentin
	7,0	19,5	600	Serpentin m. w. Orthos.
	8,0	18,0	700	› Serpentin



ein und derselben Temperatur ganz verschiedene Produkte auf. Tabelle 1 und Abb. 1 zeigen die Resultate und die röntgenographischen Untersuchungsergebnisse verschiedener Produkte, die bei  $360^\circ$  hergestellt sind.

Wurde die Bombe vor dem Erhitzen nicht mit Wasser beschickt, so sind nur einige Linien von  $\text{SiO}_2$  und hauptsächlich die von  $\text{MgO}$  festzustellen. Das zeigt das Diagramm 1 b, das die Linienlage und die Intensität angibt, im Vergleich mit denen von  $\text{MgO}$  (1 a). Es hat also keine Reaktion stattgefunden. Bei einer Wassergabe von nur  $0,1 \text{ cm}^3$  trat eine wesentliche Änderung auf. Neben den stark geschwächten Linien der Ausgangsmischung (mit — bezeichnet) erkennt man neue Linien, die sich an Hand einer Vergleichsaufnahme (vgl. 1 g) leicht als Mg-Orthosilikat (mit + bezeichnet) indentifizieren lassen. Bei einer Menge von  $0,2 \text{ cm}^3$  Wasser sind die Linien der Ausgangsmischung völlig verschwunden und praktisch nur Mg-Orthosilikat vorhanden. Ob außerdem Spuren von Serpentin aufgetreten sind, erkennbar an den schwachen Linien bei 9,7 und Verbreiterung der Linie bei 30,0, mag dahingestellt bleiben. Bei einer Steigerung der Wassermenge auf  $0,5 \text{ cm}^3$  ändert sich das Bild völlig. Man kann nur noch die Linien des Serpentin erkennen. (Vgl. 1 e mit 1 f.)

Gleiche Verhältnisse traten auch bei den anderen Temperaturen auf, nur daß selbstverständlich der Wechsel der Reaktionsrichtung bei anderen Drucken auftritt. In der Tabelle 1 haben wir eine Auswahl unserer Versuche zusammengestellt. Kontrollversuche, besonders in dem Gebiet, wo der Wechsel Orthosilikat-Serpentin auftrat, ergaben stets die gleichen Resultate.

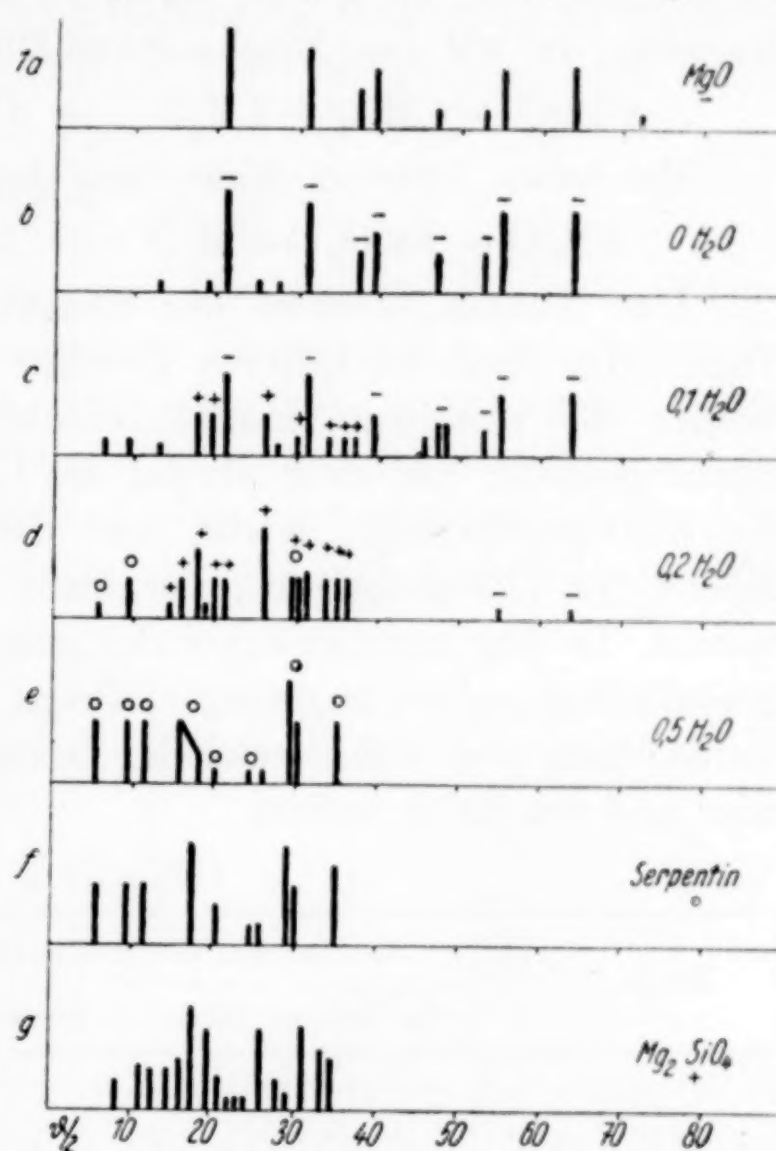
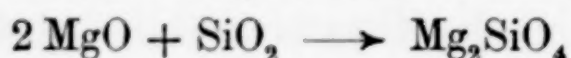


Abb. 1. Röntgendiagramme der Reaktionsprodukte von  $3 \text{ MgO} + 2 \text{ SiO}_2$  + verschiedene Mengen  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $360^\circ$

Die Tabelle 1 enthält in der ersten Reihe die Temperatur, dann folgt die zu 0,5 g Mischung von  $3 \text{ MgO} + 2 \text{ SiO}_2$  zugegebene Menge  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{cm}^3$  sowie das Volumen der Bombe und dann die aus diesen Daten berechnete Drucke. Daran schließt sich das Ergebnis an.

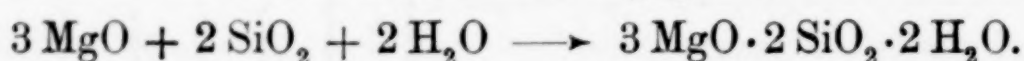
Bei niederen Wasserdampfdrucken tritt demnach die Reaktion



ein oder, da wir das Mischungsverhältnis des Serpentin nahmen,



Bei hohen Drucken findet man dagegen

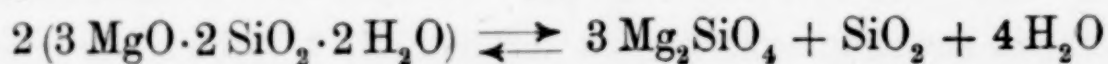


Der Richtungswechsel der Reaktion tritt mit Erhöhung der Temperatur auch bei höheren Drucken auf. Zur Veranschaulichung wurden die einzelnen charakteristischen Drucke in Tabelle 2 zusammengestellt, und zwar einmal die Grenzdrucke, zwischen denen der Reaktionswechsel eintritt, und daraus abgeschätzt der wahrscheinliche Übergangsdruck, der nicht immer dem Mittelwert entspricht. In dem Grenzgebiet findet man häufig neben einem Hauptprodukt das andere in geringer Menge. Auf Grund dieser Tatsache wurde dann der wahrscheinliche Grenzwert mehr nach der einen oder anderen Seite verlegt.

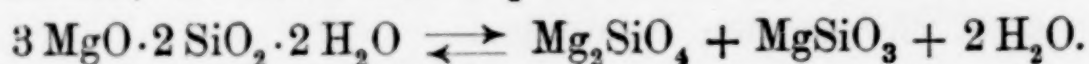
Tabelle 2

Temp. °C	Gefundene Grenzdrucke $\text{kg/cm}^2$		Wahrscheinl. Grenzdruck
	d. Orthos. Bild.	Serpentin. Bild.	
360	33	82	35
400	19	90	70(?)
435	144	152	150
455	189	240	240
500	520	600	520

Der Richtungswechsel der Reaktion folgt den allgemeinen Gesetzen der Änderung eines Gleichgewichtsdruckes mit der Temperatur. Das muß einen tieferen Sinn haben. Der Gedanke liegt nahe, daß wir offenbar einen echten Gleichgewichtsdruck gefaßt haben. Aus den beiden obigen Reaktionen ist zu schließen, daß er dem Gleichgewicht



zugehört. Andererseits könnte aber noch eine weitere Reaktion in Frage kommen, bei der statt  $\text{SiO}_2$  Metasilikat entsteht:





Die letztere Reaktion würde an und für sich dem wahren Gleichgewicht entsprechen. Trotz genauer Prüfung konnten aber auf den verschiedenen Röntgendiagrammen keine Linien des Metasilikates festgestellt werden. Es besteht aber deshalb kein Grund, die Gleichung so ohne weiteres abzulehnen, da bekannt ist, daß sich Metasilikat wesentlich schwieriger bei Reaktionen im festen Zustand und damit sicherlich auch bei hydrothermalen Reaktionen zu bilden vermag als das Orthosilikat. Trotz dieser Unsicherheit haben wir mit der Gleichung

$$\ln p_1 - \ln p_2 = \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

die Wärmetönung berechnet. Sie beträgt rund 18 Kcal. Rechnet man umgekehrt damit für gegebene Temperaturen die theoretischen Werte der Drucke aus, so findet man recht gute Übereinstimmung zwischen ihnen und den aus den Versuchen gefundenen, wenn man berücksichtigt, daß sehr große Fehlergrenzen anzusetzen sind. Das erkennt man aus Tabelle 3, in der die beiden Werte gegenübergestellt sind.

Tabelle 3

Temperatur	Druck gefunden	Druck berechnet
360	35	32
400	70	73
435	150	155
455	240	210
500	520	440

Es wäre nun sehr erwünscht, wenn man die so gefundene Wärmetönung mit thermochemisch gefundenen Daten vergleichen könnte. Das ist aber nicht möglich, da über die Bildungswärme der hier vorliegenden Silikate nichts bekannt ist. Man kann nur rein gefühlsmäßig sagen, daß der Wert von 18 Kcal durchaus im Bereich des Möglichen liegt. Berücksichtigt man nämlich, daß die Verdampfungswärme des Wassers allein 9,7 Kcal/Mol beträgt, so erhält man für die eigentliche Reaktionswärme rund 8 Kcal pro Mol  $H_2O$ .

Es kam nun darauf an nachzuweisen, daß es sich tatsächlich um ein Gleichgewicht handelt, das nicht vielleicht nur vorgetäuscht ist. Wenn es wirklich existiert, muß es möglich sein, Serpentin in Orthosilikat und umgekehrt umzuwandeln. Versuche darüber ergaben folgendes:

Genau wie Serpentin beim Erhitzen auf  $700^\circ$  bei gewöhnlichen Drucken in Orthosilikat übergeht, läßt er sich auch unterhalb der

Gleichgewichtskurve leicht in Orthosilikat überführen. Dagegen gelingt der umgekehrte Versuch nicht. Schon JANDER und WUHRER fanden, daß Orthosilikat bei  $350^{\circ}$  von reinem Wasser in den uns zur Verfügung stehenden Zeiten nicht angegriffen wird. Auch ergab  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{SiO}_2$  nicht Serpentin, sondern Spuren von Talk. Wir haben diese Versuche nachgeprüft und auf höhere Temperaturen und entsprechend hohe Drucke ausgedehnt. Selbst bei einer Erhitzung von 600 Stunden auf  $435^{\circ}$  trat keine Reaktion ein. Genau das gleiche Ergebnis wurde gefunden, als wir natürlichen Serpentin bei  $700^{\circ}$  und gewöhnlichem Druck in Orthosilikat überführten und dann versuchten, das erhaltene Produkt bei hohen Wasserdampfdrücken wieder in Serpentin zurückzuführen. Auch dieser Versuch verlief negativ.

In der Hoffnung, die Reaktionsgeschwindigkeiten zu erhöhen, wurde ein bei niederen Drucken und  $360^{\circ}$  aus  $\text{MgO}$  und  $\text{SiO}_2$  erhaltenes Gemisch von Orthosilikat und  $\text{SiO}_2$  im Verhältnis des Serpentin, also ein aktives Gebilde, der hydrothermalen Reaktion bei  $435^{\circ}$  hohen Drucken unterworfen. Aber auch hierbei entstand kein Serpentin.

Diese Tatsachen, die im übrigen mit dem Befund von JANDER und WUHRER bestens übereinstimmen, sind recht merkwürdig. Während in sauren Lösungen, also durch Herauslösen von  $\text{Mg}^{++}$ -Ionen, Orthosilikat sich sehr leicht in Serpentin oder Talk umwandelt, ist es äußerst stabil in reinem Wasser. Der Grund muß irgendwie im im Bau des Kristallgitters liegen. Näheres darüber kann aber noch nicht angegeben werden.

Ebenso ist merkwürdig, daß, wie wir später sehen werden, mit mehr  $\text{SiO}_2$  eine Bildung von Talk aus Orthosilikat ohne weiteres möglich ist.

Eins zeigen uns diese Tatsachen auf das Deutlichste. Wenn man die wahren Gleichgewichtsverhältnisse bei den hydrothermalen Reaktionen in einem System festlegen will, so ist man, wie wir in dem Kapitel über die Versuchsausführung schon angaben, gezwungen, synthetisch vorzugehen. Beim Arbeiten mit natürlichen Produkten kann man sehr leicht ein falsches Bild erhalten.

Interessant, wenn auch nicht direkt zum Thema gehörend, ist die Reaktion  $2\text{MgO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  bei Temperaturen von  $360^{\circ}$  an aufwärts. Während bei den niederen Temperaturen immerhin meßbare Mengen Wasser zur Bildung von Orthosilikat notwendig waren, verringerte sich mit steigender Temperatur diese Menge. Bei  $500^{\circ}$  genügen schon geringe, vielleicht nur absorbierte Spuren von Wasser, um die Reaktion herbeizuführen.



Man kann in diesem Falle natürlich nicht mehr von einer hydrothermalen Reaktion sprechen, sondern die Tatsache, daß bei höherer Temperatur weniger Wasser nötig ist, zeigt deutlich, daß es sich um eine Reaktion im festen Zustand handelt, die von dem Wasserdampf katalytisch beeinflusst wird.

Diese Abhängigkeit der Reaktion im festen Zustand von Wasserdampf ist allgemein schon von W. JANDER und STAMM<sup>1)</sup> gefunden worden und wurde bei dieser speziellen Reaktion auch von JANDER und WUHRER festgestellt.

## II. Bildungsweise des Serpentin aus den Oxyden

Trotzdem wir von obiger Reaktion Wärmetönung usw. bestimmten, kann nicht einwandfrei bewiesen werden, daß es sich wirklich um ein Gleichgewicht handelt. Es besteht nämlich noch die Möglichkeit, daß sich primär  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  bildet, das zwar nicht bei niederen, dagegen bei höheren Drucken zu Serpentin weiterreagiert. Wenn auch dieser Einwand nach den oben geschilderten Versuchen schon ziemlich unwahrscheinlich ist, so muß er doch entkräftet werden.

Dazu wurden eine Reihe von Bomben mit derselben Füllung von 0,5 g Mischung im Verhältnis des Serpentin und 5 cm<sup>3</sup> Wasser auf 435° erhitzt, und alle 30 Minuten eine Bombe dem Ofen entnommen. Bei der Untersuchung zeigte sich, daß schon nach 30 Minuten das Serpentin im wesentlichen aufgebaut ist, d. h. in einer Zeit, in der die Bomben gerade heiß geworden sein können. Der Röntgenfilm zeigt neben den Linien des Serpentin ganz schwach die des unreaktierten Gemisches, aber keine Linien des Orthosilikats. Es muß deshalb angenommen werden, daß sich Serpentin sehr schnell unmittelbar und nicht über  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  aus den Oxyden bildet, so daß die Zeit nur noch Einfluß auf den Grad der Kristallisation hat. Das steht in bester Übereinstimmung mit der Tatsache, daß Orthosilikat in den uns zur Verfügung stehenden Zeiten nicht mit reinem Wasser reagiert.

## III. Die Talkbildung

Talk war von JANDER und WUHRER wie Serpentin ohne Schwierigkeit bei 325 und 350° aus den Oxyden erhalten worden, wenn diese im molaren Verhältnis 3 MgO zu 4 SiO<sub>2</sub> vorlagen. Außerdem hatten sie Talk, wenn auch nur in geringen Spuren, erhalten, wenn sie Orthosilikat mit SiO<sub>2</sub> versetzten. Wurde eine Oxydmischung 1:1 verwandt, so entstand zum größeren Teil Talk, dagegen weniger Serpentin, trotzdem theoretisch gleiche Teile hätten entstehen müssen. Bei der Untersuchung der Verhältnisse bei anderen Temperaturen ergaben

<sup>1)</sup> W. JANDER u. W. STAMM, Z. anorg. allg. Chem. 190 (1930), 65.

sich die gleichen Ergebnisse. Die Talkbildung wurde von uns verfolgt bis  $600^{\circ}$ , bis wohin sie ohne Schwierigkeiten verlief, so daß angenommen werden kann, daß auch noch bei höheren Temperaturen Talk entsteht. Die Röntgendiagramme stimmen mit denen der natürlichen Produkten vollkommen überein. Auch bei  $300^{\circ}$  ist noch eine Synthese von Talk möglich.

Besonders interessierte uns natürlich, wie die Bildung bei höherer Temperatur vonstatten geht, und ob man bei der Talkbildung eine ähnliche Druckabhängigkeit feststellen kann, wie beim Serpentin.

Dazu wurde eine Versuchsreihe bei  $460^{\circ}$  durchgeführt, indem wie früher die Wassermengen in den Bomben bei gleicher Einwaage der Mischung (0,5 g) variiert wurden. Es entstanden auch hier verschiedene Produkte. Ohne Wasser zeigte die Substanz im Röntgendiagramm nur die Linien der Ausgangsmischung. Bei  $0,1 \text{ cm}^3$  Wasser war neben dem Gemisch etwas Orthosilikat vorhanden, das dann bei  $0,2 \text{ cm}^3$  hauptsächlich vorlag, während bei  $0,5 \text{ cm}^3$  Talk entstanden war.

Der Gedanke lag nun nahe, daß es sich auch hier um ein Gleichgewicht zwischen wasserfreiem Silikat und Talk handelt. Das hat sich aber nicht bestätigt, denn untersucht man den zeitlichen Verlauf der Reaktion bei der hydrothermalen Bildung des Talkes aus den Oxyden bei  $600^{\circ}$ , so stellt man fest, daß sich aus der Mischung zuerst Orthosilikat bildet, das sich nach ungefähr 90 Minuten mit dem überschüssigen  $\text{SiO}_2$  zu Talk umsetzt. Diese Reaktion ist auch schon von JANDER und WUHRER gefunden worden, sie verlief aber bei  $350^{\circ}$  nicht quantitativ. Bei allen Versuchen ist übrigens niemals Metasilikat aufgetreten.

Die Bildungsweise des Orthosilikates wurde oben schon ausführlich behandelt. Wie wir sahen, bildet es sich sehr leicht und setzt sich dann in reinem Wasser überhaupt nicht mehr um. Nur auf eine merkwürdige und uns unerklärliche Tatsache muß nochmals hingewiesen werden: Orthosilikat und wenig  $\text{SiO}_2$  ergibt keinen Umsatz unter hydrothermalen Bedingungen. Enthält die Mischung aber mehr  $\text{SiO}_2$ , so bildet sich ohne weiteres Talk.

Die Versuche zeigen, daß ein Gleichgewichtsdruck zwischen wasserfreien Magnesiumsilikaten und Talk, wie wir es beim Serpentin finden, nicht gefaßt werden konnte. Das dürfte wohl teilweise darauf beruhen, daß das für das Gleichgewicht in Frage kommende  $\text{MgSiO}_3$  sich nur sehr schwer synthetisch aus den Oxyden bildet, und die Temperaturen bei den hier anwendbaren Wassermengen zu hoch liegen. Dafür spricht die Tatsache, daß beim



gewöhnlichen Erhitzen Talk sich bei  $800^{\circ}$  zersetzt, während Serpentin schon bei  $550^{\circ}$  sein Wasser abgibt. Bei tieferen Temperaturen reichen dagegen die Wassermengen nicht mehr aus, um überhaupt eine Reaktion zu ermöglichen.

$\text{MgSiO}_3$ , Magnesiummetasilikat, wurde bei den Versuchen von JANDER und WUHRER bei  $350^{\circ}$  in ein Gemisch von Serpentin und Talk umgewandelt. Ein Versuch bei  $500^{\circ}$  zeigte uns, daß bei niederen Drucken das Metasilikat überhaupt nicht zersetzt wurde. Erst bei Drucken oberhalb ungefähr  $350 \text{ kg/cm}^2$  war dies der Fall. Als Zersetzungsprodukte erhielten wir nur Talk, da wir uns unterhalb des Bildungsdruckes des Serpentin befanden.

#### IV. Über die Anthophyllit- und Meerschäumbildung

Bisher wurde bis  $600^{\circ}$  bei hydrothermalem Arbeiten niemals Anthophyllit,  $7 \text{ MgO} \cdot 8 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , gefunden. Wir müssen daraus schließen, daß dieses Mineral, das zu den Amphibolen gehört, anderen Bildungsbedingungen unterworfen ist. Es dürfte, wie auch sein Vorkommen in der Natur beweist, eher magmatischen als hydrothermalen Ursprungs sein. Demnach müßten noch höhere Temperaturen bei niedrigen Drucken notwendig sein, als wir sie anwandten, um den Übergang Talk–Anthophyllit sowie Anthophyllit–Metasilikat zu erhalten.

Anders ist es beim Meerschäum,  $2 \text{ MgO} \cdot 3 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ . Aus dem natürlichen Vorkommen ist zu schließen, daß es ein Produkt niedriger Temperatur ist. Wir haben aber bei unseren Versuchen bisher niemals Meerschäum bekommen, so daß anzunehmen ist, daß vielleicht zur Bildung ganz bestimmte Zusätze vorhanden sein müssen. Diese können als Mineralisator dienen, oder sind für seinen Kristallaufbau unbedingt notwendig, ähnlich wie wir es bei den Humiten gefunden haben (vgl. nächsten Abschnitt).

#### V. Die Synthese des Chondrodits und Humits

Wie wir schon in der Einleitung vermerkten, existieren neben den bisher behandelten Magnesiumhydrosilikaten noch eine Reihe sehr seltener, hochbasischer fluorhaltiger Verbindungen, die unter dem Namen Humite zusammengefaßt sind. Diese sind:

- |                         |   |
|-------------------------|---|
| 1. Norbergit . . . . .  | $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH}, \text{F})_2$    |
| 2. Chondroit . . . . .  | $2 \text{ Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH}, \text{F})_2$ |
| 3. Humit . . . . .      | $3 \text{ Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH}, \text{F})_2$ |
| 4. Klinohumit . . . . . | $4 \text{ Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH}, \text{F})_2$ |

Es sind recht interessante Substanzen. Sie bestehen nämlich aus einem Schichtengitter. Zwischen Olivinschichten sind in regelmäßiger Anordnung  $\text{Mg}(\text{OH}, \text{F})_2$ -Schichten eingeschoben, und zwar wechseln beim Norbergit eine Olivinschicht mit einer  $\text{Mg}(\text{OH}, \text{F})_2$ -Schicht ab. Beim Chondrodit folgen auf zwei Olivinschichten eine aus  $\text{Mg}(\text{OH}, \text{F})_2$  usw. Wir versuchten nun, diese Humite herzustellen, indem wir, wie bei den anderen Magnesiumhydrosilikaten ein Gemisch der Oxyde im Verhältnis der Humite bei verschiedenen Temperaturen und Wasserdampfdrücken hydrothermal behandelten, und die Produkte nach dem Trocknen röntgenographisch untersuchten und mit den Röntgenaufnahmen natürlicher Mineralien verglichen. Leider standen uns dabei nur solche des Chondrodits und des Humits zur Verfügung, so daß wir uns zunächst auf diese beschränken mußten. Die Versuche ergaben, daß sich bei niederen Temperaturen und mittleren Drucken kein Chondrodit oder Humit bildet, sondern stets ein Gemisch von Serpentin und Magnesiumhydroxyd. Bei höheren Temperaturen und nicht allzu hohen Drucken verschob sich das Bild insofern, als entsprechend der Gleichgewichtskurve Orthosilikat-Serpentin, Orthosilikat und Magnesiumhydroxyd auftrat. Es war auch nicht möglich, durch Veränderung des Druckes Chondrodit oder Humit zu bekommen.

Wenn man sich nun die Analysenergebnisse natürlicher Mineralien ansieht, so stellt man fest, daß sämtliche Humite Fluor enthalten und kein einziger fluorfrei existiert. Das Fluor liegt in einer Menge vor, die bei den einzelnen Mineralien einer Art nur in engen Grenzen variiert. So enthält der Norbergit stets 12—14% Fluor, der Chondrodit 5—7%, der Humit 3—5% und der Klinohumit 2—4%. Nun hätte man an und für sich erwarten können, daß OH-Ionen sukzessiv durch Fluorionen ersetzt werden können, ohne daß eine wesentliche Gitteränderung auftritt, da die beiden ungefähr denselben Ionenradius haben. Es müßten demnach die entsprechenden Mineralien mit ganz verschiedenen Fluorgehalten z. T. auch mit 0% in der Natur zu finden sein. Dies scheint aber nicht der Fall zu sein. Der Gedanke lag also nahe, daß das Fluor eine wesentliche Rolle bei der Bildung der Humite spielen müsse. Es wurde daher bei den nächsten Versuchen in die Bomben etwas Flußsäure zugegeben. Dabei zeigte sich, daß durch Zugabe von geringen Mengen  $\text{H}_2\text{F}_2$  ein wesentlich anderes Röntgenbild als früher auftrat. Orthosilikat und Serpentin treten nicht mehr in Erscheinung und wir erhalten Röntgendiagramme, die beim Mischungsverhältnis



$5 \text{ MgO} + 2 \text{ SiO}_2$  als Chondrodit und bei  $7 \text{ MgO} + 3 \text{ SiO}_2$  als Humit durch Vergleich mit den natürlichen Mineralien erkannt wurden. In Abb. 2 sehen wir im Diagramm (a) die Röntgenaufnahme des synthetischen Produktes und können sie mit einem Röntgendiagramm (b) eines natürlichen Chondrodits vergleichen. In den folgenden ist das Produkt  $7 \text{ MgO} + 3 \text{ SiO}_2$ , unter Zusatz von  $\text{H}_2\text{F}_2$  hydrothermal behandelt, gegenübergestellt einer Aufnahme eines natürlichen Humites. Wir sehen, daß die Aufnahmen im wesentlichen übereinstimmen, nur fallen z. T. einige Linien aus, wofür andere neu auftreten. Wenn man bedenkt, daß das Gitter verhältnismäßig kompliziert ist, so sind diese geringen Unterschiede nicht besonders bemerkenswert.

Benutzt man statt  $\text{H}_2\text{F}_2$   $\text{MgF}_2$ , reinst. von Schuchard, Görlitz, in einer Menge, die dem Gehalt der natürlichen Mineralien an Fluor entsprach, so zeigte sich, daß die Ergebnisse die gleichen wie bei der Verwendung von  $\text{H}_2\text{F}_2$  waren, und zwar sowohl bei Temperaturen von  $360^\circ$  als auch  $600^\circ$ .

Durch diese Versuche ist sehr wahrscheinlich gemacht, daß A. DAUBRÉE<sup>1)</sup> schon einmal Chondrodit synthetisierte. Er hatte nämlich durch Einwirkung von gasförmigem  $\text{SiF}_4$  auf  $\text{MgO}$  ein fluorhaltiges faseriges Produkt erhalten, das in seiner Dichte und Zusammensetzung dem natürlichen Chondrodit entsprach.

Es kam nun darauf an, durch einige Versuche zu entscheiden, welche Rolle das Fluor in den Humiten spielt. Einmal besteht die Möglichkeit, daß es bei der Bildung nur als Mineralisator wirkt, andererseits kann es auch ein für den Aufbau wesentlicher Gitterbaustein sein. Gegen das erste spricht schon die Tatsache, daß alle Mineralien derselben Klasse ungefähr denselben Gehalt an Fluor besitzen. Zur Aufklärung wurde versucht, durch hydrothermale Reaktionen Chondrodit mit wechselndem Fluorgehalt herzustellen.

Die Röntgendiagramme dieser Versuchsreihe, die bei  $435^\circ$  ausgeführt wurden, sehen wir in Abb. 3. Im ersten Diagramm kann

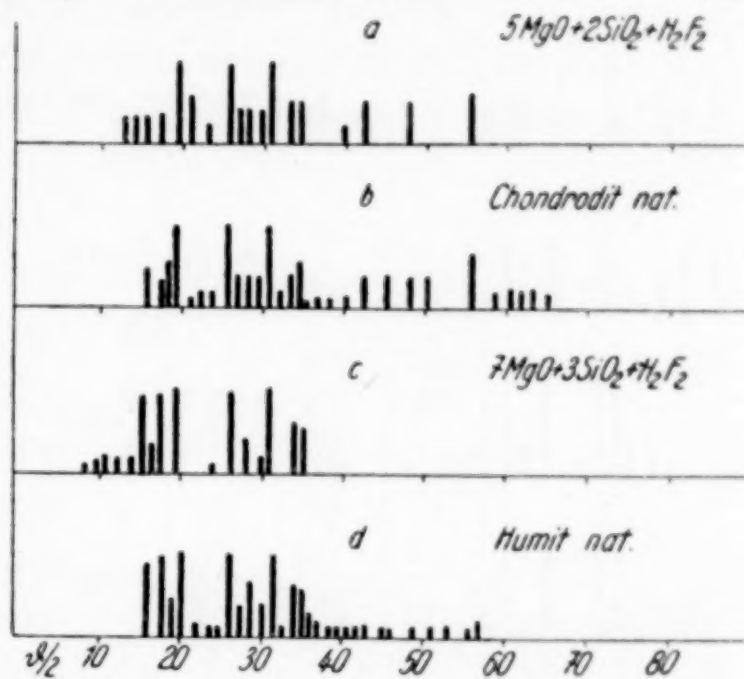


Abb. 2. Röntgendiagramme von synthetischem und natürlichem Chondrodit und Humit

<sup>1)</sup> A. DAUBRÉE, Compt. rend. 32 (1851), 627.

man ohne weiteres erkennen, daß man bei einer hydrothermalen Behandlung von  $\text{MgO}$  und  $\text{SiO}_2$  im Verhältnis des Chondrodits, also 5:2, ein Reaktionsprodukt erhält, das aus einem Gemisch von Serpentin und Magnesiumhydroxyd besteht. (Die Linien des Serpentin sind mit — und die des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  mit + überzeichnet.) Bei 1% Fluor ändert sich das Bild praktisch nicht, wie wir im zweiten

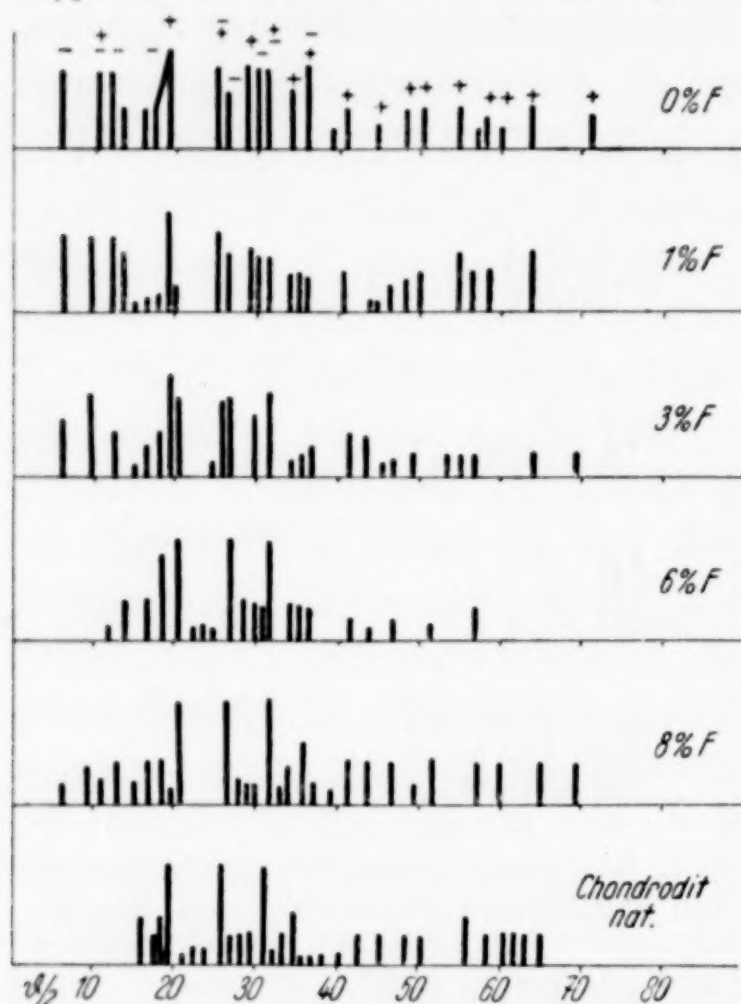


Abb. 3. Röntgendiagramme der Reaktionsprodukte von  $5 \text{MgO} + 2 \text{SiO}_2$  + verschiedene Mengen  $\text{MgF}_2$  bei  $435^\circ$

erhalten wir bei weiterer Steigerung des Fluorgehaltes auf 8% (vgl. 5). Wenn geringe Verschiedenheiten zu finden sind, so sind sie z. T. auf geringe Gitterdehnung zurückzuführen.

Wir können die Versuche folgendermaßen zusammenfassen. Zur Bildung des Chondrodits durch hydrothermale Reaktionen aus den Oxyden ist eine bestimmte Menge Fluor nötig, und zwar mindestens 6%. Man muß deshalb das Fluor als wesentlichen Gitterbaustein ansprechen. Zur Erklärung dieser Tatsache liegt der Gedanke nahe, daß man die in den Humiten befindlichen Zwischenschichten von  $\text{Mg}(\text{OH}, \text{F})_2$  nicht als eine Art Mischkristall zwischen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und  $\text{MgF}_2$  auffassen darf, sondern daß man es mit einem basischen Salz,  $\text{Mg}(\text{OH})\text{F}$ , zu tun hat, bei dem allerdings kein genaues stöchiometrisches Verhältnis herrscht, wie das bekanntlich bei solchen und

Diagramm sehen. Es treten einige schwache Linien neu auf, die auf eine spurenweise Anwesenheit von Chondroit hindeuten, aber immer noch beherrschen die Linien des Serpentin und des Magnesiumhydroxydes das Feld. Das gleiche finden wir auch im dritten Diagramm bei 3% F. Wenn wir aber 6% Fluor hinzugeben, ändert sich die Linienfolge vollkommen. Die Linien des Serpentin und des Magnesiumhydroxydes sind weitgehendst verschwunden und neue Linien entstanden, die mit denen eines natürlichen Chondrodites gut übereinstimmen. Dasselbe Produkt



ähnlichen Verbindungen häufig der Fall ist. Ein solches stöchiometrisches Verhältnis müßte, verglichen mit den Analysen natürlicher Mineralien, folgende Werte an Fluor ergeben: Bei Norbergit 9,5% statt 12–14%, Chondrodit 5,6 statt 5–7%, Humit 4 statt 3–5% und bei Klinohumit 3,1 statt 2–4%. Man sieht, daß nur beim Norbergit keine gute Übereinstimmung vorhanden ist, während bei allen anderen die gefundenen und theoretischen Werte einander gleich sind. Das stützt die ausgesprochene Ansicht recht erheblich.

## VI. Ergebnisse und Zusammenfassung

1. Während JANDER und WUHRER die Synthese von Talk und Serpentin zwischen 325 und 350° gelang, konnten wir sie bis zu 600° untersuchen. Außerdem wurden beide Verbindungen auch bei 300°

dargestellt, wobei aber die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering ist. Gemäß ihrer Genesis in der Natur ist trotzdem zu erwarten, daß ihre Bildung auch noch bei wesentlich tieferen Temperaturen möglich ist. In dem System  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  treten bei Temperaturen von 300–600° und hohen Drucken nur diese beiden Verbindungen auf, so daß sich ein

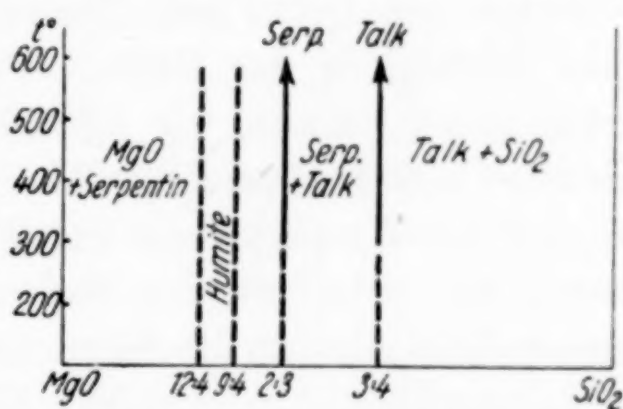


Abb. 4. Zustandsdiagramm  
 $\text{MgO} + \text{SiO}_2$   
bei hohen  $\text{H}_2\text{O}$ -Drucken

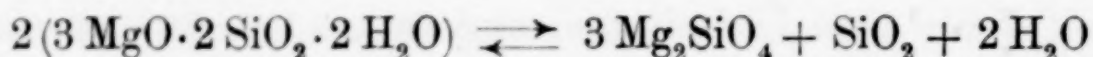
sehr einfaches Zustandsdiagramm ergibt, wie es in Abb. 4 zusammengestellt ist. Zwischen 100 und 60%  $\text{MgO}$  findet man  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  + Serpentin, zwischen 60 und 42%  $\text{MgO}$  Serpentin + Talk, bei weniger  $\text{MgO}$  Talk + Siliziumdioxid.

2. Zwischen 69 und 76%  $\text{MgO}$  ist im Zustandsdiagramm das Gebiet der Humite gestrichelt eingezeichnet. Diese entstehen nur hydrothermal zwischen 360 und 600°, wenn jeweils eine bestimmte Fluormenge zugegen ist. Aus dieser Tatsache und aus dem Befund, daß auch die Humite in der Natur das gleiche Molverhältnis der  $\text{OH}$ -Ionen zu den Fluor-Ionen, und zwar 1:1 besitzen, konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß die zwischen den Olivinschichten liegenden  $\text{Mg}(\text{OH}, \text{F})_2$ -Schichten nicht als Mischkristall von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und  $\text{MgF}_2$ , sondern als basisches Salz  $\text{Mg}(\text{OH})\text{F}$  aufzufassen sind.

3. Anthophyllit und Meerschäum bilden sich unter den hier angewandten Bedingungen nicht.

4. Die unter 1 zusammengefaßten Ergebnisse gelten für hohe Drucke. Arbeitet man im Molverhältnis des Serpentin bei geringeren

Wasserdampfdrucken, so bildet sich statt Serpentin das Magnesiumorthosilikat, der Forsterit. Die nähere Untersuchung ergab eine ausgesprochene Temperatur-Druckabhängigkeit der Bildung von Orthosilikat oder Serpentin, so daß wir auf diesem synthetischen Wege das Gleichgewicht



bestimmen konnten. Die Temperatur-Druck-Kurve gehorcht der ARRHENIUS'schen Formel, d. h. der log des Druckes ist umgekehrt proportional der absoluten Temperatur. Die daraus berechnete Wärmetönung beträgt rund 18 Kcal pro Mol  $\text{H}_2\text{O}$ , ein Wert, der zwar noch nicht kontrollierbar ist, aber durchaus im Bereich des Wahrscheinlichen liegt. Diese Abhängigkeit des Orthosilikat-Serpentin-Gleichgewichts von Druck und Temperatur ist von großer Bedeutung für ihre Bildung in der Natur. Findet man Forsterit bzw. Olivin in sekundärem Gestein, wie kristallinem Schiefer, kontaktmetamorphem Gestein oder Sedimenten, so kann man mit Bestimmtheit sagen, daß er nur bei Temperaturen und Wasserdampfdrucken entstanden sein kann, die unterhalb der Gleichgewichtskurve gelegen haben. Das umgekehrte gilt für die Serpentin-Bildung. Es wird sehr interessant sein, besonders die sekundäre Entstehung von Forsterit und Olivin in der Natur von diesem Gesichtspunkt aus weiter zu verfolgen. Das muß aber weiterer Forschung vorbehalten bleiben.

5. Beim Talk konnten entsprechende Gleichgewichtsverhältnisse, etwa  $\text{Talk} \rightleftharpoons \text{Mg-Metasilikat}$ , bisher noch nicht beobachtet werden. Sie liegen offenbar außerhalb des von uns untersuchten Temperatur-Druckbereiches.

6. Recht interessant ist schließlich noch die Tatsache, daß Magnesiumorthosilikat unter Anwendung von etwa  $35 \text{ kg/cm}^2$  mit Wasserdampf schon bei  $360^\circ$  aus den Komponenten entstehen kann.

Für die Arbeit standen uns Mittel der deutschen Forschungsgemeinschaft in dankenswerter Weise zur Verfügung.

**Frankfurt a. M., Institut für Anorganische Chemie der Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1939.



Über thermische Eigenschaften von Halogeniden. 12.<sup>1)</sup>

## Über eine neue Anordnung zur Dampfdruckmessung und über die Schmelzpunkte und Sättigungsdrucke von Skandium-, Thorium- und Hafniumhalogeniden

VON WERNER FISCHER, RUDOLF GEWEHR und HUBERT WINGCHEN<sup>2)</sup>

Mit einer Abbildung im Text

### I. Einleitung

Bei den meisten Verfahren zur Dampfdruckmessung steht die zu untersuchende feste oder flüssige Substanz oder wenigstens ihr Dampf mit Glas oder Quarz in Berührung. Greift der Dampf aber diese Materialien chemisch an, so muß man für das Meßgerät andere Werkstoffe wählen, denen aber zwei wesentliche Eigenschaften der Gläser abgehen, nämlich Durchsichtigkeit und leichte Verformbarkeit. Auf diese Eigenschaften sind nun gerade die üblichen Verfahren zur Dampfdruckmessung aufgebaut; die wenigen Methoden, die jene Eigenschaften bei den betreffenden Apparaturteilen entbehren können (z. B. RUFF'sche Federwaagen-Methode, Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit nach KNUDSEN u. a.), sind aber entweder umständlich, wenig genau oder nur für Sonderfälle (z. B. Messung sehr kleiner Drucke) anwendbar.

Bei unseren Untersuchungen über die Dampfdrucke von Halogeniden waren wir bereits mehrfach auf Stoffe gestoßen, die bei den notwendigen hohen Temperaturen in störender Weise mit dem Quarz der Meßgeräte reagierten; wir konnten aber z. B. im Falle der Beryllium- und Zirkonhalogenide<sup>3)</sup> durch Aufklärung dieser Reaktion Korrekturen vornehmen und so doch auf die wahren

<sup>1)</sup> Nr. 11: W. FISCHER u. O. JÜBERMANN, Über Phosphorpentachlorid und Aluminium-Phosphor-Chlorid  $\text{AlPCl}_6$ . Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 337.

<sup>2)</sup> Die Ausarbeitung des Verfahrens führte R. GEWEHR (Dissert. T. H. Hannover, 1936) nach Vorschlägen des Unterzeichneten durch; Verbesserungen der Arbeitsweise und die endgültigen Messungen stammen von H. WINGCHEN.  
W. FISCHER.

<sup>3)</sup> O. RAHLFS u. W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933), 364.

Sättigungsdrucke zurückschließen. Es hatte sich dabei nämlich gezeigt, daß eine doppelte Umsetzung z. B. nach



eintritt und daß man nach Abzug des gesondert bestimmten Partialdruckes an  $\text{SiCl}_4$  vom gemessenen Gesamtdruck ( $\text{SiCl}_4 + \text{ZrCl}_4$ ) stets zu den gleichen  $\text{ZrCl}_4$ -Drucken kam; die so erhaltenen  $\text{ZrCl}_4$ -Sättigungsdrucke waren insbesondere unabhängig von der Menge des bereits gebildeten  $\text{ZrO}_2$ , d. h. es trat keine Dampfdruckerniedrigung durch Wechselwirkung des  $\text{ZrO}_2$  mit dem  $\text{ZrCl}_4$ -Bodenkörper auf. Ganz andere Verhältnisse fanden wir aber, als wir versuchten, in gleicher Weise in Quarzgeräten die Sättigungsdrucke von Skandium- und Thoriumhalogeniden zu messen<sup>1)</sup>: Bei den Verbindungen  $\text{ScCl}_3$ ,  $\text{ThCl}_4$  und  $\text{ThBr}_4$  erfolgte die Bildung von Siliziumhalogenid-Dampf mit so großer Geschwindigkeit, daß eine auch nur annähernde Messung nicht möglich war, und die — in der beschriebenen Weise nach Abzug der Siliziumhalogenid-Drucke resultierenden — Metallhalogenid-Sättigungsdrucke nahmen im Falle der Thoriumhalogenide mit steigendem Gehalt des Bodenkörpers an Thoriumoxyd fortlaufend ab; augenscheinlich vermögen die Thoriumhalogenide im Gegensatz zu den früher untersuchten Stoffen Oxyd zu lösen bzw. Oxyhalogenide zu bilden<sup>2)</sup>.

Die Sättigungsdrucke der Skandium-, Thorium- und Hafniumhalogenide interessierten uns besonders deshalb, weil diese Stoffe zu den Übergangsgliedern zwischen Ionen- und Molekülaggregaten zu rechnen sind, und weil wir für diese Stoffklasse ein abnormes Verhalten der thermischen Eigenschaften als typisch erkannt hatten<sup>3)</sup>. Um jene Verbindungen trotz der oben geschilderten Sachlage der Messung zugänglich zu machen, haben wir ein Verfahren zur Dampfdruckmessung ausgearbeitet, bei dem das untersuchte Präparat nur mit indifferenten Werkstoffen in Berührung kommt. Wir beschreiben im folgenden zunächst dieses Verfahren ausführlich, weil es mit gewissen Abänderungen (vgl. S. 164/165) über unsere speziellen Beispiele hinaus von Bedeutung sein dürfte. Es folgen dann nach präparativen Bemerkungen unsere Meßergebnisse und schließlich deren Auswertung.

<sup>1)</sup> Über den Angriff von Quarz bzw. Porzellan durch Thoriumhalogenide vgl. auch: O. HÖNIGSCHMID, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **22** (1916), 19. H. v. WARTENBERG, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **15** (1909), 866.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu: O. RAHLFS u. W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933), 364 ff., 366, Anm. 2.

<sup>3)</sup> W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933), 321.



## II. Das Verfahren zur Sättigungsdruckmessung

### A. Allgemeines

Zur Messung der Sättigungsdrucke bedient sich dies Verfahren folgenden Weges (vgl. Abb. 1; nähere Beschreibung von Einzelheiten vgl. S. 165ff.): Ein zylindrisches, unten offenes, oben geschlossenes Gefäß  $G$  aus Molybdän (vgl. S. 168) taucht — wie die Glocke eines Gasometers — z. T. in geschmolzenes Zinn ( $\text{Sn}$ ), das sich in einem großen, elektrisch geheizten Quarzgefäß  $Q$  befindet. Die Molybdänglocke  $G$  hängt frei an einer wendelförmigen Feder  $W$  aus Stahldraht. Die zu untersuchende Substanz befindet sich im Inneren der Molybdänglocke  $G$ . Die ganze Apparatur ist zunächst evakuiert. Steigert man die Temperatur der Quarzbirne  $Q$ , bis der Dampfdruck der Probe einige Millimeter Hg beträgt, so drückt der Dampf das flüssige Zinn im Innern der Glocke  $G$  entsprechend herab; dadurch erfährt die Glocke einen gewissen Auftrieb, und sie hebt sich um einen bestimmten Betrag. Dieses Steigen der Glocke wird, da sie selbst durch den (in der Abbildung nicht gezeichneten) Ofen verdeckt ist, an einer Marke  $M$  an dem Aufhängedraht beobachtet.

Läßt man nunmehr ein indifferentes Gas in das Quarzgefäß  $Q$  einströmen, so wird das flüssige Zinn wieder in das Innere der Glocke  $G$  hineingedrückt und die Glocke sinkt entsprechend. Ist sie bis zu ihrer Ausgangsstellung zurückgekehrt, so sperrt man die Gaszufuhr; es muß jetzt — wie zu Anfang bei völlig evakuierter Apparatur — das Zinn innerhalb und außerhalb der Glocke gleich hoch stehen und der Dampfdruck im Inneren der Glocke gleich dem Druck des indifferenten Gases außerhalb der Glocke sein. Letzteren kann man an einem bei  $B$  angeschlossenen Hg-Manometer ablesen. Durch weitere Temperatursteigerung und entsprechende Steigerung des Druckes des indifferenten Gases kann man also nach diesem „Glocken-

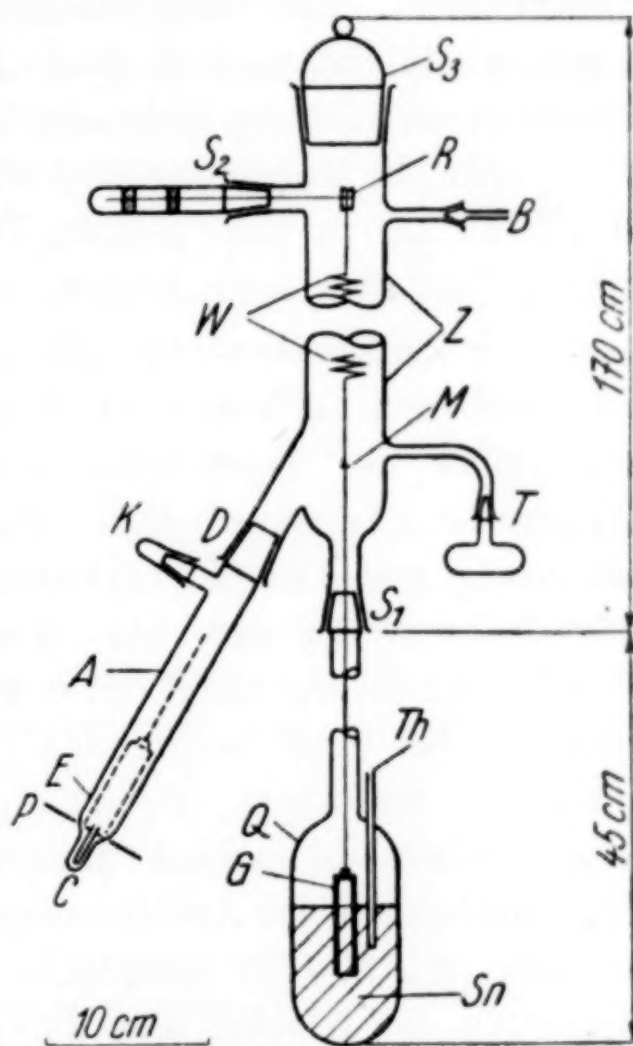


Abb. 1. Apparatur zur Dampfdruckmessung nach dem „Glocken-Verfahren“

Verfahren“ unter Verwendung der Glocke *G* als Nullinstrument Dampfdrucke bis zur Größe des Atmosphärendruckes messen.

Die zu untersuchenden Stoffe kommen bei dieser Arbeitsweise nur mit Molybdän und Zinn in Berührung; gegen Skandium- und Thoriumhalogenide erwiesen sich beide bis zu den höchsten Meßtemperaturen von rund 1000° C beständig. Bei der Wahl gerade jener Stoffe zum Aufbau der Apparatur war ferner die Tatsache entscheidend, daß folgende notwendigen Voraussetzungen erfüllt werden: Molybdän und Zinn legieren sich bei unseren Arbeitsbedingungen nicht<sup>1)</sup>; Molybdän ist spezifisch schwerer als geschmolzenes Zinn (die Molybdänglocke würde sonst auf dem Zinn schwimmen); das Zinn ist in dem ganzen Temperaturgebiet unserer Messungen flüssig, hat aber noch keinen nennenswerten Dampfdruck.

Der Zeitbedarf für die eigentliche Druckmessung nach dem beschriebenen Verfahren ist so gering, daß er im wesentlichen durch die Dauer der Temperatureinstellung bestimmt wird. Wenn die Apparatur zusammengestellt und beschickt ist, erfordert die Bestimmung der Dampfdruckkurve eines Stoffes (etwa im Gebiet von 10—760 mm Hg) nur etwa einen Arbeitstag. — Die Genauigkeit der Druckmessung hängt davon ab, um welchen Betrag die Molybdänglocke *G* bei einer bestimmten Druckänderung steigt oder fällt, und dieser Betrag hängt wiederum von den Abmessungen der Glocke, vom Dichte-Unterschied zwischen Molybdän und Zinn und der Empfindlichkeit der Aufhängefeder *W* ab. Bei den von uns gewählten Größen (vgl. S. 165) entsprachen 1 mm Hg etwa 2—3 mm Höhenänderung der Glocke, und damit der Marke *M*. Wir erzielten mit unserer Anordnung eine Reproduzierbarkeit der reinen Druckmessung auf wenige  $\frac{1}{10}$  mm Hg. Weitere Fehlerdiskussion vgl. S. 167, Anm. 5 und S. 180.

Durch Wahl geeigneter anderer Materialien für die Glocke und an Stelle des Zinns ist das Verfahren weitgehend an andere Bedingungen (Temperaturgebiet, zu untersuchende Stoffe) anpassungsfähig. Seine Bedeutung scheint uns außer in der Möglichkeit, andere Glas und Quarz angreifende Stoffe zu untersuchen, vor allem auch auf dem Gebiet der Dampfdruckmessung bei hohen Temperaturen

<sup>1)</sup> Bei tieferen Temperaturen (bis etwa 500°) kann man auch Glocken aus verchromten Eisen verwenden. Bei höherer Temperatur blättert aber die Verchromung ab und das Eisen legiert sich mit dem Zinn. Auch verschiedene Chrom- und Wolframstähle waren bei hoher Temperatur gegen geschmolzenes Zinn nicht widerstandsfähig.



zu liegen. Dabei ist es unter Umständen bequem, sofern es sich um Dampfdruckmessung an einem geschmolzenen Bodenkörper handelt, diesen selbst als Sperrflüssigkeit an Stelle des Zinns zu verwenden. Das ist im Gebiet kleiner Drucke möglich, solange die Verdampfung des Stoffes außerhalb der Glocke  $G$  nicht zu stark wird. Wir beabsichtigen z. B. auf diesem Wege die bisher kaum der Größenordnung nach bekannten Sättigungsdrucke der Erdalkalihalogenide zu messen.

### B. Apparatur

Zur Beschreibung der Apparatur sind folgende Einzelheiten nachzutragen. An die Quarzbirne  $Q$ , die das geschmolzene Zinn und die Molybdänglocke aufnimmt, ist mit einem Schliff  $S_1$  ein großer Glaszylinder  $Z$  angefügt, in dem die Wendelfeder  $W$  mit Hilfe eines starken Zwirnfadens an einer Rolle  $R$  frei hängt. Die Rolle ist mittels des Glasschliffes  $S_2$  drehbar, so daß man durch Auf- und Abwickeln des Zwirnfadens die Glocke  $G$  heben und senken kann. Die Glocke ist an der Stahlwendel mit einer Platin- oder Nickeldrahtkette befestigt; die Form der Kette ist einem einfachen Draht vorzuziehen, weil bei der Beschickung (vgl. S. 166/167) die Aufhängung biegsam sein muß. Bei  $T$  ist ein Trockengefäß mit  $P_2O_5$  angefügt. Das Rohr  $A$  dient zum Beschicken der Glocke mit der Untersuchungsprobe (vgl. weiter unten). Bei  $B$  sind ein Hg-Manometer, eine Hg-Dampfstrahlpumpe und Zuführungen für gereinigte Gase (Wasserstoff und Argon, vgl. S. 166 und 168) angeschlossen. Das Argon dient zur Kompensation der zu messenden Dampfdrucke; zur bequemen Einstellung und raschen Änderung des Argondruckes sind an der Zuleitung mehrere 2 Liter-Kolben angeschlossen, die Vorräte dieses Gases von verschiedenem Druck enthalten. — Die Zinnmenge in der Birne  $Q$ , die etwa 2 kg beträgt, bewirkt einen guten Temperatenausgleich; um diesen auszunutzen ist es zweckmäßig, die Glocke  $G$  während der Messung nur wenig (20—30 mm) aus dem Zinn herausragen zu lassen. Die Temperatur wurde in dem eingeschmolzenen Quarzrohr  $Th$  mit Platin-Platinrhodium-Thermoelementen und angeschlossenem Millivoltmeter gemessen, die bei den Schmelzpunkten von Zn, Sb und Au geeicht worden waren. Die Fehlergrenze dürfte maximal  $\pm 2^\circ$  betragen. — Die äußeren Abmessungen der Apparatur sind der Abbildung zu entnehmen. Die Molybdänglocke war ein Hohlzylinder von 14 mm Innen-, 16 mm Außendurchmesser und 60 mm Höhe; sie wog etwa 40 g. Die Wendel  $W$  aus Stahldraht von 0,5 mm Dicke umfaßte 30 Windungen von etwa 25 mm Durchmesser; sie wurde durch die große, mit Schliffstopfen  $S_3$  verschließbare Öffnung in den Zylinder  $Z$  eingeführt.

### C. Arbeitsweise

Zur Beschickung wird zunächst das Zinn flüssig und möglichst frei von einer Oxydhaut durch den Schliff  $S_1$  in die von der übrigen Apparatur abgenommene Birne  $Q$ , die unterdes im elektrischen Ofen auf etwa  $250^\circ$  gehalten wird, eingefüllt; dann setzt man den Apparat zusammen. Die Molybdänglocke, die von evtl. anhaftenden

Zinn- und Substanzresten vom vorhergehenden Versuch mit konzentrierter Salzsäure und u. U. anschließend kurzzeitig mit konzentrierter Salpetersäure gereinigt und dann getrocknet worden ist, wird an der Stahlwendel befestigt und zunächst in das Quarzansatzrohr *A* in die in Abb. 1 gestrichelte Lage gebracht. Nunmehr evakuiert man von *B* aus die ganze Apparatur und füllt gereinigten Wasserstoff bis zu einem Druck von etwa 600 mm Hg ein (nicht mehr, damit später beim Erhitzen kein Überdruck entsteht). Unter gelegentlicher Erneuerung des Wasserstoffs erhitzt man jetzt mindestens eine halbe Stunde lang zur Reduktion anhaftender Oxyde das Zinn in der Birne *Q* auf 500—600°, die Molybdänglocke mit dem Gebläse auf helle Rotglut. Nach Ersatz des Wasserstoffs durch Argon zieht man die erkaltete Molybdänglocke mittels der Rolle *R* in den obersten Teil des seitlichen Ansatzes nach *D* und wirft nach Abnehmen der Kappe *K* unter Ausströmenlassen von Argon die zu untersuchende Probe ein, so daß sie in die Verjüngung *C* am Ende von *A* zu liegen kommt. Unsere Substanzproben waren bei der Darstellung in geeigneter Menge (wenige Zehntel Gramm) in dünne Quarzröhrchen einsublimiert worden, die unmittelbar vor dem Einwerfen in den Ansatz *A* an einem Ende aufgeschnitten wurden. Läßt man dann nach Schließen der Kappe *K* die Molybdänglocke wieder in die gestrichelte Lage herab, bis das offene Ende des Quarzröhrchens etwa 1 mm in die Glocke hineinreicht, so kann man im Vakuum der Hg-Dampfstrahlpumpe die Substanz in das Innere der Molybdänglocke sublimieren. Zu diesem Zweck erhitzt man bei *C* mit dem Gebläse, während die Glocke durch einen etwa auf die Stelle *E* gerichteten kalten Luftstrahl gekühlt wird. Der erhitzte Teil wird von dem gekühlten durch eine durchlochte Asbestpappe *P* abgeschirmt. Voraussetzung für das Gelingen dieses Arbeitsganges ist, daß die Substanz sich nicht in flüssiger Form in der Molybdänglocke niederschlägt und an ihren Wänden wieder herabläuft (das ist am ehesten erreichbar, wenn die Substanz bei ihrem Schmelzpunkt bereits einen erheblichen Dampfdruck besitzt) und daß die in der Glocke kondensierte Substanz an deren Wänden festhaftet. Diese Bedingungen waren aber bei unseren Stoffen durchweg erfüllt. Man hat bei dieser Arbeitsweise die Gewähr, daß der Stoff unter weitestgehendem Ausschluß von Feuchtigkeit in frisch durch die Sublimation gereinigtem Zustande zur Messung gelangt.

Nunmehr überführt man die Glocke durch Heben und Senken mittels der Rolle *R* in das Zinnbad, und zwar bei einer Temperatur,



bei der der Dampfdruck der Substanz noch nicht merklich ist. Die Temperatur soll andererseits möglichst hoch sein, damit das Molybdän rasch vom Zinn benetzt wird<sup>1)</sup>; die Glocke überzieht sich dabei mit einer gleichmäßigen dünnen Zinnschicht. Durch mehrfaches Hin- und Herdrehen der Rolle *R* stellt man fest, ob die Glocke dabei ohne Verzögerung folgt, d. h. ob sie gut zentriert ist und frei hängt, und ob die Benetzung vollkommen ist<sup>2)</sup>. Dann bringt man die Glocke in eine solche Stellung, daß sie etwa 20—30 mm über die Zinn-Oberfläche hinausragt, und liest die Stellung der Marke *M* genau<sup>3)</sup> ab („Nullstellung“). Nunmehr kann die Bestimmung der Dampfdrucke in der S. 163 geschilderten Weise vorgenommen werden. Die Stellung der Rolle *R* darf dann während der ganzen Messung nicht mehr verändert werden<sup>4)</sup>, damit man sicher ist, daß — wenn die Marke *M* während der Messung durch Druckkompensation (vgl. S. 163) auf der Nullstellung gehalten wird — die Zugkraft der Stahldrahtwendel stets gleich groß, also auch der Auftrieb, den die Glocke durch das Eintauchen in das Zinn erfährt, immer gleich groß bleibt und somit das Zinn-Niveau inner- und außerhalb der Glocke *G* gleich hoch steht<sup>5)</sup>.

Nach Beendigung einer Meßreihe senkt man die Temperatur in ein Gebiet, in dem der Dampfdruck des untersuchten Stoffes unmeßbar klein ist, und prüft, ob der Druck tatsächlich auf Null zurückgeht oder eine „Fremdtension“ zurückbleibt. Bei den von uns untersuchten Stoffen haben wir nur in Ausnahmefällen nach

<sup>1)</sup> Vgl. G. TAMMANN u. A. RÜHENBECK, Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935), 194f.

<sup>2)</sup> Wenn die Zinn-Oberfläche z. B. wegen unvollständiger Reduktion von Oxydresten verunreinigt ist, „klebt“ die Glocke häufig. Bei tiefen Temperaturen ( $\sim 300^\circ$ ) zeigt sich meist die gleiche Erscheinung, auch wenn die Zinn-Oberfläche sauber ist und die Molybdänglocke vorher bei höherer Temperatur gut verzinnt worden ist. Durch Klopfen kann man in diesem Falle die Störung stets beheben.

<sup>3)</sup> Zur Vermeidung von Parallaxe-Fehlern bei der Ablesung verfuhr man dabei so, wie es bei W. FISCHER, O. RAHLFS u. B. BENZE, Z. anorg. allg. Chem. **205** (1932), 19 beschrieben ist.

<sup>4)</sup> Zur Kontrolle kann man am Aufhängefaden zwischen der Rolle *R* und dem oberen Ende der Wendelfeder *W* eine Marke anbringen.

<sup>5)</sup> Dabei müßte eigentlich noch berücksichtigt werden, daß mit steigender Temperatur 1. die Länge des Aufhängedrahtes (soweit er sich im Ofen befindet) etwas größer wird, 2. daß der Auftrieb der Glocke abnimmt, weil die Dichte des Molybdäns weniger stark abnimmt als die des geschmolzenen Zinns, und 3. daß die Oberfläche der Zinnfüllung in der Quarzbirne etwas ansteigt. Nur der letzte Einfluß ist von eben merklicher Größe; vgl. S. 180.

der ersten Meßreihe an einem Präparat Fremdtensionen von wenigen Millimetern Hg<sup>1)</sup> beobachtet, die nach Herausheben<sup>2)</sup> der Glocke aus dem Zinn mit der Pumpe abgesaugt wurden; bei einer anschließend aufgenommenen zweiten Meßreihe fanden wir in keinem Falle eine erneute Fremdtensionsbildung.

Als indifferentes Gas zur Kompensation der Dampfdrucke verwandten wir zuerst Wasserstoff. Es stellte sich aber heraus, daß die nur nach dem Sinterverfahren herstellbaren Molybdänglocken<sup>3)</sup>, trotzdem sie bei der Fabrikation durch Hämmern in der Hitze dichter gemacht worden waren, bei 500° etwas, bei 800° ziemlich stark wasserstoffdurchlässig waren. Ob kleinste Poren oder Diffusion<sup>4)</sup> durch das kompakte Material die Ursache waren, haben wir nicht näher untersucht. Für die letztere Deutung spricht die Tatsache, daß unsere Gefäße gegen Argon bis zur höchsten Meßtemperatur (~ 1000°) völlig undurchlässig waren. Wir arbeiteten deshalb mit diesem Gas.

#### D. Erprobung des Verfahrens an Zinn II-halogeniden

Um Erfahrungen mit dem beschriebenen Verfahren zur Sättigungsdruckmessung zu sammeln, wandten wir es zunächst auf Zinn II-chlorid und -jodid an, weil diese Stoffe bereits bei mäßig hoher Temperatur verdampfen, weder mit Zinn noch Molybdän reagieren, und weil ihre Sättigungsdrucke durch die in der nachstehenden Abhandlung mitgeteilten, auf anderem Wege durchgeführten Messungen bekannt waren. Für die Messungen nach beiden Methoden wurden Anteile der gleichen Präparate verwandt; über ihre Darstellung vgl. S. 188 der nachstehenden Abhandlung.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefaßt. Bei den Versuchsnummern bezeichnen verschiedene römische Ziffern Meßreihen mit jeweils neuer Substanzbeschickung (am Zinn II-jodid wurde nur eine Meßreihe durchgeführt), während die arabischen Ziffern die zeitliche Reihenfolge der Einzelmessungen angeben. In

<sup>1)</sup> Bei dem geringen Innenvolumen der Glocke ist die Anordnung sehr empfindlich gegen das Auftreten selbst winziger Fremdgasmengen. Der obige Befund beweist also u. a. die weitestgehende Abwesenheit von Feuchtigkeit.

<sup>2)</sup> Natürlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des untersuchten Halogenids.

<sup>3)</sup> Bezogen von der Osram-Gesellschaft, Berlin, bzw. der Elektrochem. Fabrik Dr. Eisner & Co., Werder/Havel.

<sup>4)</sup> Da Mo nach E. MARTIN, Arch. Eisenhüttenwes. 3 (1929/30), 407 und A. SIEVERTS u. K. BRÜNING, Arch. Eisenhüttenwes. 7 (1933/34), 642 Wasserstoff zu lösen vermag, muß auch Diffusion möglich sein.



Tabelle 1

Dampfdrucke von geschmolzenem ZinnII-chlorid  
(gemessen nach der Glocken-Methode; Beobachter: GEWEHR)

Vers. Nr.	t° C	T° K	p mm Hg	T° K <sup>1)</sup> ber.	Δ T	Vers. Nr.	t° C	T° K	p mm Hg	T° K <sup>1)</sup> ber.	Δ T
I, 4	404	677	13	678	-1	III, 7	524	797	129	798	-1
I, 3	428	701	26	710	-9	III, 14	544	817	166	814	+3
III, 10	457	730	36	727	+3	III, 6	555	828	197	825	+3
III, 13	457	730	40	732	-2	III, 5	575	848	271	846	+2
III, 9	462	735	43	735	0	III, 4	590	863	341	863	0
III, 11	503	776	103	784	-8	III, 1	593	866	356	866	0
III, 8	505	778	82	771	+7	III, 2	600	873	416	878	-5
I, 2	523	796	114	791	+5	III, 3	605	878	437	881	-3
I, 1	524	797	109	789	+8	III, 12	629	902	548	899	+3
$\log p_{(\text{mm Hg})} = - \frac{20500}{4,57 \cdot T} + 7,73$											

Tabelle 2

Dampfdrucke von geschmolzenem ZinnII-jodid  
(gemessen nach der Glocken-Methode; Beobachter: WINGCHEN)

Vers. Nr.	t° C	T° K	p mm Hg	T° K <sup>1)</sup> ber.	Δ T	Vers. Nr.	t° C	T° K	p mm Hg	T° K <sup>1)</sup> ber.	Δ T
1	480	753	15,0	756	-3	15	610	883	170	884	-1
2	494	767	19,2	766	+1	16	619	892	185	889	+3
3	504	777	23,1	775	+2	17	626	899	207	897	+2
4	515	788	29,2	787	+1	18	632	905	239	906	-1
5	525	798	34,7	795	+3	19	640	913	267	913	0
6	534	807	42,0	804	+3	20	649	922	304	921	+1
7	539	812	47,5	812	0	21	662	935	370	935	0
8	549	822	58,8	823	-1	22	671	944	415	943	+1
9	556	829	64,2	828	+1	23	685	958	509	958	0
10	567	840	76,1	836	+4	24	692	965	564	965	0
11	578	851	96,7	851	0	25	700	973	609	970	+3
12	587	860	112	859	+1	26	707	980	657	977	+3
13	593	866	125	866	0	27	711	984	692	980	+4
14	600	873	144	874	-1	28	713	986	725	984	+2
$\log p_{(\text{mm Hg})} = - \frac{25000}{4,57 \cdot T} + 8,42$											

den vorletzten Spalten finden sich die Temperaturen, die man aus den hier beobachteten Dampfdrucken nach den in der folgenden Abhandlung abgeleiteten Interpolationsgleichungen berechnet, in den letzten Spalten die Differenzen gegen die tatsächlich gemessenen Temperaturen. Die Streuung der Einzelwerte und die Abweichungen

<sup>1)</sup> Berechnet nach den unter den Tabellen aufgeführten Interpolationsgleichungen.

von den Messungen der folgenden Abhandlungen liegen innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenze (vgl. S. 164 und 165). Nur einige kleine Dampfdruckwerte vom Chlorid weichen etwas stärker ab, doch handelt es sich dabei um die ersten Versuche nach dem neuen Verfahren.

### III. Präparate

Wir verwendeten folgende Ausgangsmaterialien: reines Thoriumoxyd von de Haën; mindestens 99% iges Skandiumoxyd stellte uns Herr Professor W. BILTZ, zwei Hafniumoxyd-Präparate Herr Professor v. HEVESY zur Verfügung. Nach röntgenspektralanalytischer Untersuchung, die Herr Dr. DULLENKOPF im Institut von Herrn Professor v. HEVESY durchführte, enthielt von den letzteren das eine 1%, das andere 10%  $\text{ZrO}_2$ . Den genannten Herren möchten wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Die Chloride und Bromide stellten wir in Quarzapparaturen aus Gemischen des betreffenden Oxyds mit reiner Zuckerkohle im Schwefelchlorür-beladenen Chlorstrom bzw. im Brom-beladenen Stickstoffstrom her<sup>1)</sup>. Besonders die Darstellung der Bromide erfordert hohe Temperaturen, wenn sie mit annehmbarer Geschwindigkeit verlaufen soll. Wir erhitzten das Oxyd/Kohle-Gemisch meist bis etwa 1200°; man erreicht diese Temperatur leicht mit einem Gas/Luft-Gebläse, wenn man das zu erhitzende Quarzrohr mit porösen, feuerfesten Steinen („Diatomit“-Steinen) umgibt.

Versuche, die Jodide in entsprechender Weise wie die Bromide darzustellen, führten nicht zum Ziel; die anfängliche Bildung geringer Mengen flüchtiger Produkte kam bald zum Stillstand. Im Falle des Skandiums erhielt man ein hell- bis dunkelgelbes Sublimat, das im Schmelzpunkt und Dampfdruck wesentlich von den weiter unten zu beschreibenden Präparaten abwich; beim Hafnium und Thorium gingen im wesentlichen weiße Produkte an Stelle der gelben bis braunen Jodide flüchtig. Auf eine nähere analytische Untersuchung dieser Produkte wurde u. a. wegen ihrer geringen Menge verzichtet; es kann sich wohl nur um Oxyjodide oder Siliziumverbindungen, die durch Angriff des Quarzes entstanden, oder um Gemische beider

<sup>1)</sup> Herr Dr. DULLENKOPF stellte durch eine Röntgen-Spektralaufnahme an dem Hafniumchlorid-Präparat, das aus dem 10%  $\text{ZrO}_2$  enthaltenden Oxyd gewonnen war, fest, daß im Verlauf der Darstellung keine merkliche Veränderung des Verhältnisses  $\text{Zr} : \text{Hf}$  eingetreten war. Das Chlorid enthielt also 12 Gew.-%  $\text{ZrCl}_4$ , das Bromid 14 Gew.-%  $\text{ZrBr}_4$ .



handeln (vgl. dazu S. 161/162). — Auch ein Versuch, nach FRIEDERICH und SITTIG<sup>1)</sup> bei etwa 3000° im TAMMANN-Ofen aus  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ /Kohle-Gemisch hergestelltes, allerdings noch oxydhaltiges Karbid mit Jod umzusetzen, führte nur zu einer verschwindend geringen Ausbeute. — Zum Ziele gelangten wir erst, als wir Jod auf die Metalle einwirken ließen. Zur Gewinnung des Skandiumjodids leiteten wir einen Jod-beladenen Wasserstoffstrom über das Metall, Thoriumjodid wurde in entsprechender Weise dargestellt, wie es früher für das Zirkonjodid beschrieben wurde<sup>2)</sup>. Das Skandiummetall hatte H. GRIENEISEN<sup>3)</sup> hier hergestellt, das Thoriummetall stellte uns in dankenswerter Weise Herr Dr. DE BOER, Eindhoven, zur Verfügung. Auf die Darstellung von Hafniumjodid verzichteten wir.

Erhitzte man Thoriumjodid, das gelb aussieht, längere Zeit in Quarzgeräten, so bildete sich regelmäßig ein weißes Produkt, das wohl mit dem S. 170 erwähnten Sublimat identisch sein dürfte. Dieses weiße Produkt war sicher kein Oxyd, denn es war bei rund 1000° flüchtig; es war sehr hygroskopisch und löste sich in Wasser unter Zischen und Gasentwicklung; an der Luft aufbewahrt färbte es sich schwarz. Es konnte leicht vom Thoriumjodid abgetrennt werden, weil es erheblich schwerer flüchtig als dieses war. Eine weitere Untersuchung lag nicht im Rahmen der vorliegenden Abhandlung.

Sämtliche Präparate wurden vor ihrer Verwendung noch mindestens einmal im Vakuum einer Hg-Dampfstrahlpumpe sublimiert. — Die Chloride und Bromide von Skandium, Thorium und Hafnium sehen im festen Zustand rein weiß aus; geschmolzenes Thoriumbromid ist hellgelb. Hafniumchlorid und -bromid bildeten farblose Schmelzen, die auch nach dem Wiedererstarren nicht verfärbt waren, im Gegensatz zum Verhalten der entsprechenden Zirkonhalogenide<sup>4)</sup>; diese Beobachtung stimmt mit Feststellungen von HÖNIGSCHMID und ZINTL<sup>5)</sup> für die Bromide überein. Während Skandiumchlorid und -bromid sich beim Sublimieren in dünnen, großen Blättchen von auffälligem, irisierendem Perlmutterglanz niederschlugen, erhielten wir das Jodid nach der Sublimation als Pulver; es sieht bei Raumtemperatur hellgelb aus, wird beim Erhitzen dunkelrotbraun und

<sup>1)</sup> E. FRIEDRICH u. L. SITTIG, Z. anorg. allg. Chem. 144 (1925), 186.

<sup>2)</sup> O. RAHLFS u. W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. 211 (1933), 350.

<sup>3)</sup> W. FISCHER, K. BRÜNGER u. H. GRIENEISEN, Z. anorg. allg. Chem. 231 (1937), 54.

<sup>4)</sup> O. RAHLFS u. W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. 211 (1933), 351.

<sup>5)</sup> O. HÖNIGSCHMID u. E. ZINTL, Ber. dtsh. chem. Ges. 58 (1925), 453.

bildet nach vorübergehendem Schmelzen eine hellgelbbraune, schwach fettglänzende Masse. Das Thoriumjodid ist gelb.

Nach gelegentlich ausgeführten Analysen besaßen diese Präparate innerhalb der Fehlergrenzen die theoretische Zusammensetzung. Für den Wert der Messungsergebnisse sind aber vor allem Analysen der Präparate nach Beendigung der Messungen entscheidend; soweit die Ausführung solcher Analysen möglich war, werden diese unten bei der Besprechung der Messungen mitgeteilt.

#### IV. Schmelzpunktbestimmungen

Von allen dargestellten Stoffen wurden die Schmelz- und Erstarrungspunkte bestimmt. Die Mittelwerte von je mehreren Bestimmungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt und mit den wenigen vorliegenden Literaturwerten verglichen. Die angegebenen Grenzen

Tabelle 3

Schmelzpunkte in °C

(Beobachter:  $\text{ScJ}_3$ : H. WINGCHEN; alle anderen Stoffe: R. GEWEHR)

Stoff	Zahl der untersuchten Präparate	Hier gefunden	Literaturwerte <sup>1)</sup>
$\text{ScCl}_3$	2	$960 \pm 2$	940 BILTZ u. KLEMM
$\text{ScBr}_3$	2	$960 \pm 2$	—
$\text{ScJ}_3$	2	$945 \pm 8$	—
$\text{ThCl}_4$	2	$770 \pm 2$	820 MOISSAN u. MARTINSEN < 814 VOIGT u. BILTZ 765 KLEMM u. ROCKSTROH
$\text{ThBr}_4$	3	$679 \pm 3$	—
$\text{ThJ}_4$	1	$566 \pm 2$	—
$\text{ZrCl}_4$	1	$438 \pm 1$	437 RAHLFS u. FISCHER
$\text{HfCl}_4 + 12\% \text{ ZrCl}_4$	1	$433 \pm 2$	—
$\text{HfCl}_4$	extrapol.	(432)	—
$\text{ZrBr}_4$	—	—	450 RAHLFS u. FISCHER
$\text{HfBr}_4 + 14\% \text{ ZrBr}_4$	1	$423 \pm 1$	—
$\text{HfBr}_4 + 1\% \text{ ZrBr}_4$	1	$420 \pm 1$	—
$\text{HfBr}_4$	extrapol.	(420)	—

beziehen sich auf die beobachteten Extremwerte. Beim Skandiumjodid ist die Unsicherheit etwas größer, weil der Schmelzvorgang wegen der in der Hitze dunklen Farbe des Präparates schwerer zu

<sup>1)</sup> Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-Chem. Tabellen, 5. Aufl.



erkennen war. — Die Schmelzpunkte der Hafniumhalogenide wurden unter Erhitzung der Proben in einem gerührten Bade aus  $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ -Eutektikum in der früher<sup>1)</sup> geschilderten Weise bestimmt; diejenigen der Thoriumhalogenide einerseits entsprechend in einer  $\text{KCl}/\text{NaCl}$ -Schmelze, andererseits in einem elektrisch geheizten Kreuzröhren-Ofen; die Ergebnisse nach beiden Methoden stimmten gut überein. Die Skandium-Halogenide wurden nur im Kreuzröhren-Ofen untersucht. — Vom Hafniumbromid wurden zwei Präparate mit verschieden großer  $\text{ZrBr}_4$ -Beimengung untersucht. Durch eine geringfügige Extrapolation kann man danach auf den Schmelzpunkt des reinen Hafniumbromids schließen. Auch bei den Chloriden dürfte, trotzdem hier das Zirkon-ärmere Präparat nicht untersucht wurde, die Extrapolation ohne wesentlichen Fehler möglich sein, weil die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Zusammensetzung in diesem Falle nur sehr gering ist.

## V. Sättigungsdruckmessungen

### A. Skandium- und Thoriumhalogenide (Beobachter: H. WINGCHEN)

In den nachfolgenden Tabellen sind die Ergebnisse unserer Messungen an den Skandium- und Thoriumhalogeniden in derselben Weise wiedergegeben, wie es S. 169 für die ZinnII-halogenide erfolgte. Die Streuung der Einzelwerte ist, wie in den letzten beiden Spalten der Vergleich mit den nach Interpolationsgleichungen zurückberechneten Temperaturen zeigt, im allgemeinen schon durch die Größe des Fehlers der Temperaturmessung zu erklären.

In der Literatur finden sich zum Vergleich nur gelegentliche Beobachtungen von VOIGT und BILTZ<sup>2)</sup> über die annähernde Lage der Siedepunkte von  $\text{ScCl}_3$  ( $< 940^\circ \text{C}$ ) und von  $\text{ThCl}_4$  ( $922^\circ \text{C}$ ), und die Feststellung von R. J. MEYER<sup>3)</sup>, daß  $\text{ThCl}_4$  im Chlorstrom leichter flüchtig geht als  $\text{ScCl}_3$ . Diese Angaben stimmen mit unseren Ergebnissen im wesentlichen überein.

Im einzelnen ist zu den Messungen folgendes zu bemerken:

Zwischen den Messungen an je zwei Präparaten (verschiedene römische Ziffern der Vers.-Nr.) beim Skandiumchlorid und -jodid und beim Thoriumchlorid und -bromid bestehen praktisch keine Abweichungen; es erscheint deshalb unbedenklich, daß beim Skandium-

<sup>1)</sup> O. RAHLFS u. W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933), 351.

<sup>2)</sup> A. VOIGT u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **133** (1924), 287.

<sup>3)</sup> R. J. MEYER, Z. anorg. Chem. **67** (1910), 408.

Tabelle 4

## Sättigungsdrucke von Skandiumchlorid

Vers. Nr.	t° C	T° K	p mm Hg	T° K <sup>1)</sup> ber.	ΔT		Vers. Nr.	t° C	T° K	p mm Hg	T° K <sup>1)</sup> ber.	ΔT
III, 2	792	1065	12, <sub>90</sub>	1070	-5	Bodenkörper fest	V, 13	893	1166	140	1164	+2
III, 3	803	1076	16, <sub>90</sub>	1080	-4		III, 13	895	1168	148	1166	+2
V, 2	812	1085	20, <sub>4</sub>	1089	-4		V, 14	904	1177	181	1175	+2
III, 4	813	1086	20, <sub>9</sub>	1090	-4		III, 14	904	1177	183	1175	+2
V, 3	822	1095	25, <sub>5</sub>	1097	-2		III, 15	909	1182	215	1181	+1
III, 5	825	1098	26, <sub>90</sub>	1098	0		V, 15	911	1184	214	1181	+3
V, 4	830	1103	30, <sub>90</sub>	1104	-1		III, 16	914	1187	238	1186	+1
III, 6	830	1103	31, <sub>5</sub>	1105	-2		III, 1	916	1189	240	1186	+3
V, 5	836	1109	36, <sub>9</sub>	1111	-2		V, 16	917	1190	260	1189	+1
V, 6	844	1117	42, <sub>90</sub>	1116	+1		III, 17	924	1197	304	1196	+1
V, 7	847	1120	48, <sub>90</sub>	1122	-2		V, 17	925	1198	304	1196	+2
V, 8	855	1128	56, <sub>9</sub>	1128	0		III, 18	933	1206	375	1205	+1
V, 9	861	1134	64, <sub>4</sub>	1132	+2	III, 19	944	1217	454	1215	+2	
III, 7	863	1136	72, <sub>0</sub>	1137	-1	III, 20	946	1219	498	1219	0	
V, 10	867	1140	78, <sub>1</sub>	1140	0	III, 21	947	1220	531	1222	-2	
III, 8	869	1142	80, <sub>1</sub>	1141	+1	III, 22	953	1226	570	1225	+1	
V, 11	874	1147	91, <sub>90</sub>	1146	+1	III, 23	955	1228	612	1228	0	
III, 9	878	1151	98, <sub>90</sub>	1149	+2		960	1233		Schmelzpunkt		
V, 12	880	1153	105	1152	+1	III, 24	963	1236	686	Bodenkörper flüssig		
III, 10	880	1153	104	1152	+1	V, 1	964	1237	718			
III, 11	884	1157	115	1155	+2	III, 25	966	1239	714			
III, 12	889	1162	133	1161	+1							

Bodenkörper fest:  $\log p_{(\text{mm Hg})} = - \frac{65000}{4,57 \cdot T} + 14,37$

Siedetemperatur<sub>760</sub>:  $967^{\circ} \text{C} = 1240^{\circ} \text{K}$

bromid und Thoriumjodid nur je ein Präparat untersucht wurde. Überdies hatten wir an diesen Stoffen, deren Einwirkung auf Quarz noch nicht übermäßig stark ist, Messungen mit der früher<sup>2)</sup> beschriebenen Quarzapparatur durchführen können; die naturgemäß stärker schwankenden Ergebnisse, von deren Wiedergabe abgesehen sei, weichen beim Skandiumbromid im Mittel aber nur um 5° von der hier angegebenen Interpolationsgleichung ab, beim Thoriumjodid<sup>3)</sup> beträgt der Unterschied 8°.

<sup>1)</sup> Berechnet nach der unter der Tabelle aufgeführten Interpolationsgleichung.

<sup>2)</sup> W. FISCHER u. O. RAHLFS, Z. anorg. allg. Chem. 205 (1932), 15 u. 4; 211 (1933), 352.

<sup>3)</sup> Diese Probe wurde nach der Messung analysiert; man fand einen Gehalt von 66,2 statt 68,6% J; es war also noch keine weitgehende Umsetzung mit dem Quarz erfolgt.



Tabelle 5

## Sättigungsdrucke von festem Skandiumbromid

Vers. Nr.	$t^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{K}$	$p$ mm Hg	$T^{\circ}\text{K}^{1)}$ ber.	$\Delta T$	Vers. Nr.	$t^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{K}$	$p$ mm Hg	$T^{\circ}\text{K}^{1)}$ ber.	$\Delta T$
I, 25	796	1042	14, <sub>9</sub>	1044	-2	I, 31	854	1127	125	1125	+2
I, 26	781	1054	19, <sub>1</sub>	1055	-1	I, 8	861	1134	149	1132	+2
I, 21	789	1062	25, <sub>6</sub>	1065	-3	I, 9	867	1140	185	1141	-1
I, 27	799	1072	30, <sub>8</sub>	1072	0	I, 32	874	1147	214	1147	0
I, 2	811	1084	43, <sub>5</sub>	1085	-1	I, 10	877	1150	236	1151	-1
I, 23	813	1086	46, <sub>6</sub>	1087	-1	I, 11	884	1157	271	1156	+1
I, 3	815	1088	52, <sub>8</sub>	1091	-3	I, 12	895	1168	340	1166	+2
I, 28	820	1093	52, <sub>9</sub>	1091	+2	I, 1	900	1173	387	1172	+1
I, 24	823	1096	62, <sub>6</sub>	1098	-2	I, 13	904	1177	414	1175	+2
I, 4	824	1097	64, <sub>6</sub>	1099	-2	I, 14	906	1179	461	1179	0
I, 5	833	1106	75, <sub>8</sub>	1105	+1	I, 15	912	1185	505	1183	+2
I, 29	834	1107	74, <sub>8</sub>	1105	+2	I, 16	915	1188	550	1187	+1
I, 6	838	1111	87, <sub>7</sub>	1111	0	I, 17	916	1189	608	1192	-3
I, 30	842	1115	93, <sub>4</sub>	1114	+1	I, 18	922	1195	650	1195	0
I, 7	846	1119	108	1119	0	I, 19	924	1197	693	1198	-1
						I, 20	925	1198	731	1200	-2

Bodenkörper fest:  $\log p_{(\text{mm Hg})} = -\frac{63000}{4,57 \cdot T} + 14,35$

Sublimationstemperatur<sub>760</sub>:  $929^{\circ}\text{C} = 1202^{\circ}\text{K}$

Soweit möglich wurden die untersuchten Präparate nach der Messung analysiert (vgl. S. 172); allerdings war das in mehreren Fällen nicht möglich, weil entweder die Messungen dadurch ihr Ende gefunden hatten, daß versehentlich die Molybdänglocke zu hoch gehoben worden und die ganze Substanz aus der Glocke sublimiert war, oder weil andere ähnliche Unfälle eingetreten waren. Die Bodenkörpermengen betrugen 0,1—0,4 g. Nach dem Abkühlen der Molybdänglocke am Ende der Messung haftete der Bodenkörper meist im oberen Teil der Glocke sehr fest an der Wand. Man mußte bei der starken Hygroskopizität der Präparate deshalb auf eine Einwaage verzichten, löste die sehr leicht löslichen Stoffe mit Wasser möglichst rasch<sup>2)</sup> heraus und bestimmte in der Lösung analytisch das Halogen

<sup>1)</sup> Berechnet nach der unter der Tabelle aufgeführten Interpolationsgleichung.

<sup>2)</sup> um eine zu starke Einwirkung der durch die hydrolytische Spaltung der Salzlösungen entstehenden Halogenwasserstoffsäure auf das an der Molybdänglocke haftende Zinn zu vermeiden; immerhin enthielten die Lösungen stets wenige mg Zinn. Andererseits kann durch die Beschleunigung des recht heftigen Auflösungsvorganges aber etwas Halogenwasserstoff verloren gegangen sein.

Tabelle 6  
Sättigungsdrucke von festem Skandiumjodid

Vers. Nr.	t° C	T° K	p mm Hg	T° K <sup>1)</sup> ber.	Δ T	Vers. Nr.	t° C	T° K	p mm Hg	T° K <sup>1)</sup> ber.	Δ T
II, 22	739	1012	10, <sub>1</sub>	1013	-1	I, 12	842	1115	150	1113	+2
II, 23	749	1022	13, <sub>0</sub>	1022	0	II, 8	845	1118	172	1119	-1
II, 24	758	1031	16, <sub>7</sub>	1031	0	II, 31	846	1119	191	1123	-4
II, 25	761	1034	18, <sub>5</sub>	1035	-1	I, 13	849	1122	175	1119	+3
II, 20	761	1034	19, <sub>8</sub>	1037	-3	II, 9	853	1126	205	1125	+1
II, 1	767	1040	25, <sub>8</sub>	1046	-6	I, 14	855	1128	207	1126	+2
II, 21	771	1044	24, <sub>9</sub>	1045	-1	II, 10	861	1134	244	1133	+1
II, 2	782	1055	34, <sub>8</sub>	1057	-2	I, 15	862	1135	239	1132	+3
II, 26	783	1056	36, <sub>1</sub>	1059	-3	II, 32	862	1135	263	1136	-1
I, 6	784	1057	39, <sub>8</sub>	1062	-5	I, 3	864	1137	260	1135	+2
II, 3	792	1065	44, <sub>0</sub>	1065	0	II, 11	867	1140	291	1140	0
II, 27	792	1065	46, <sub>1</sub>	1067	-2	II, 12	875	1148	352	1149	-1
II, 28	801	1074	58, <sub>8</sub>	1076	-2	II, 33	875	1148	365	1150	-2
I, 1	803	1076	56, <sub>9</sub>	1075	+1	I, 4	877	1150	343	1148	+2
I, 7	803	1076	62, <sub>8</sub>	1079	-3	I, 16	882	1155	377	1152	+3
II, 4	805	1078	60, <sub>0</sub>	1077	+1	II, 13	882	1155	386	1153	+2
I, 8	812	1085	76, <sub>7</sub>	1086	-1	II, 34	883	1156	420	1156	0
II, 5	812	1085	69, <sub>0</sub>	1082	+3	II, 14	884	1157	423	1157	0
I, 9	823	1096	93, <sub>8</sub>	1094	+2	II, 15	888	1161	471	1161	0
II, 29	823	1096	98, <sub>8</sub>	1096	0	II, 35	892	1165	522	1166	-1
II, 30	827	1100	110	1100	0	I, 5	893	1166	475	1162	+4
I, 10	831	1104	113	1101	+3	II, 16	895	1168	574	1170	-2
II, 6	833	1106	129	1107	-1	II, 17	901	1174	616	1173	+1
I, 11	835	1108	129	1107	+1	II, 18	904	1177	671	1177	0
I, 2	836	1109	127	1106	+3	II, 36	904	1177	715	1179	-2
II, 7	837	1110	142	1110	0	II, 19	905	1178	717	1180	-2

Bodenkörper fest:  $\log p_{(\text{mm Hg})} = -\frac{61\,000}{4,57 \cdot T} + 14,17$   
Sublimationstemperatur<sub>760</sub>: 909° C = 1182° K

als Halogensilber und das Metall als Oxyd. Die Ergebnisse und die daraus errechneten Werte für das Atomverhältnis Halogen: Metall zeigt die folgende Zusammenstellung:

Präparat	Gefunden		Atomverhältnis Halogen : Metall
	Halogen	Metall	
ScCl <sub>3</sub> III	0,1014 g Cl	0,0443 g Sc	3,000 : 1,029
ScJ <sub>3</sub> II	0,1444 g J	0,0183 g Sc	3,00 : 1,07
ThCl <sub>4</sub> I	0,1427 g Cl	0,2382 g Th	4,000 : 1,020
ThBr <sub>4</sub> I	0,0629 g Br	0,0466 g Th	4,00 : 1,02

<sup>1)</sup> Berechnet nach der unter der Tabelle aufgeführten Interpolationsgleichung.



Tabelle 7  
Sättigungsdrucke von Thoriumchlorid

Vers.-Nr.	$t^{\circ} \text{C}$	$T^{\circ} \text{K}$	$p \text{ mm Hg}$	$T^{\circ} \text{K ber. 1)}$	$\Delta T$		
II, 11	701	974	10 <sub>9</sub>	974	0	Bodenkörper fest	
II, 12	714	987	16 <sub>8</sub>	987	0		
II, 13	722	995	20 <sub>8</sub>	995	0		
II, 7	723	996	21 <sub>9</sub>	996	0		
II, 6	732	1005	28 <sub>9</sub>	1005	0		
II, 3	761	1034	64 <sub>9</sub>	1034	0		
I, 11	763	1036	68 <sub>8</sub>	1036	0		
	770	1043	Schmelzpunkt				
II, 4	779	1052	92 <sub>8</sub>	1051	+ 1	Bodenkörper flüssig	
I, 10	793	1066	116	1064	+ 2		
I, 12	793	1066	122	1068	- 2		
II, 5	813	1086	161	1085	+ 1		
I, 14	824	1097	193	1097	0		
II, 9	864	1137	348	1136	+ 1		
I, 13	878	1151	444	1154	- 3		
II, 10	899	1172	562	1171	+ 1		
II, 2	913	1186	666	1183	+ 3		
<div>Bodenkörper fest: <math>\log p_{(\text{mm Hg})} = - \frac{59\,000}{4,57 \cdot T} + 14,30</math></div> <div>Bodenkörper flüssig: <math>\log p_{(\text{mm Hg})} = - \frac{36\,500}{4,57 \cdot T} + 9,57</math></div> <div>Siedetemperatur<sub>760</sub>: <math>921^{\circ} \text{C} = 1194^{\circ} \text{K}</math></div>							

In allen Fällen fand man also ein wenig zu viel Metall im Vergleich zum Halogen. Das kann daran liegen, daß beim Auflösen etwas Halogen verloren gegangen war (vgl. Anm. 2 auf S. 175). Es werden wohl auch geringe Wasser- und evtl. Sauerstoffspuren vor und während der Messung die Halogenide zu einem kleinen Teil zu Oxyd umgesetzt haben; etwa  $\frac{1}{2}$  mg Wasser im Höchsfalle genügt zur Bildung der den gefundenen Metallüberschüssen entsprechenden Oxydmengen. Diese Oxydgehalte sind so gering, daß die Messungen dadurch nicht wesentlich beeinträchtigt sein dürften.

Beim Thoriumchlorid und -bromid konnten die Dampfdrucke sowohl bei festem als auch flüssigem Bodenkörper über ein größeres Temperaturgebiet untersucht und durch Gleichungen interpoliert werden. Die Schnittpunkte der Kurven, die den beiden Gleichungen für einen Stoff entsprechen, müssen die Schmelztemperatur ergeben. Man findet so beim Chlorid  $1041^{\circ} \text{K}$  an Stelle des

<sup>1)</sup> Berechnet nach der unter der Tabelle aufgeführten Interpolationsgleichung.

Tabelle 8  
Sättigungsdrucke von Thoriumbromid

Vers.-Nr.	$t^{\circ} \text{C}$	$T^{\circ} \text{K}$	$p \text{ mm Hg}$	$T^{\circ} \text{K ber. } ^1)$	$\Delta T$	
II, 12	630	903	11, <sub>5</sub>	902	+ 1	Bodenkörper fest
I, 11	634	907	13, <sub>0</sub>	907	0	
II, 13	641	914	15, <sub>9</sub>	915	- 1	
I, 12	644	917	17, <sub>4</sub>	918	- 1	
I, 6	654	927	21, <sub>7</sub>	926	+ 1	
I, 13	659	932	23, <sub>7</sub>	930	+ 2	
II, 14	661	934	26, <sub>7</sub>	935	- 1	
I, 7	670	943	32, <sub>8</sub>	943	0	
II, 4	677	950	40, <sub>9</sub>	952	- 2	
	678	951	Schmelzpunkt			
I, 9	682	955	42, <sub>7</sub>	952	+ 3	Bodenkörper flüssig
II, 5	699	972	61, <sub>8</sub>	972	0	
I, 10	701	974	62, <sub>8</sub>	972	+ 2	
II, 6	711	984	75, <sub>7</sub>	983	+ 1	
II, 15	730	1003	110	1004	- 1	
I, 14	737	1010	122	1010	0	
II, 7	742	1015	140	1018	- 3	
II, 8	759	1032	178	1033	- 1	
I, 1	761	1034	188	1036	- 2	
I, 2	765	1038	191	1037	+ 1	
I, 15	788	1061	279	1061	0	
II, 9	793	1066	303	1066	0	
II, 10	813	1086	408	1086	0	
I, 3	813	1086	409	1087	- 1	
I, 16	827	1100	496	1100	0	
II, 11	834	1107	551	1107	0	
I, 4	845	1118	638	1118	0	
I, 5	853	1126	699	1124	+ 2	

Bodenkörper fest:  $\log p_{(\text{mm Hg})} = - \frac{44000}{4,57 \cdot T} + 11,73$

Bodenkörper flüssig:  $\log p_{(\text{mm Hg})} = - \frac{34500}{4,57 \cdot T} + 9,56$

Siedetemperatur<sub>760</sub>:  $857^{\circ} \text{C} = 1130^{\circ} \text{K}$

beobachteten Schmelzpunktes von 1043°, beim Bromid 958° statt 951° K. Die Übereinstimmung ist befriedigend, wenn man bedenkt, daß die beiden Äste der Dampfdruckkurve sich unter einem ziemlich kleinen Winkel schneiden, also kleine Änderungen der Dampfdrucke große Änderungen für die Temperatur des Schnittpunktes zur Folge haben; die Überlegung ist also mehr eine Kontrolle für die Lage der Dampfdruckkurve als für die der Schmelzpunkte.

<sup>1)</sup> Berechnet nach der unter der Tabelle aufgeführten Interpolationsgleichung.



Tabelle 9  
Sättigungsdrucke von flüssigem Thoriumjodid

Vers.-Nr.	$t^{\circ} \text{C}$	$T^{\circ} \text{K}$	$p \text{ mm Hg}$	$T^{\circ} \text{K ber.}^1)$	$\Delta T$
I, 6	583	856	10, <sub>9</sub>	856	0
I, 18	598	871	13, <sub>8</sub>	867	+ 4
I, 7	599	872	15, <sub>0</sub>	871	+ 1
I, 8	613	886	20, <sub>7</sub>	887	- 1
I, 9	623	896	25, <sub>3</sub>	896	0
I, 10	633	906	30, <sub>7</sub>	907	- 1
I, 11	652	925	42, <sub>9</sub>	924	+ 1
I, 12	662	935	51, <sub>9</sub>	935	0
I, 13	672	945	63, <sub>8</sub>	946	- 1
I, 14	683	956	77, <sub>8</sub>	957	- 1
I, 15	694	967	94, <sub>7</sub>	969	- 2
I, 16	702	975	105	975	0
I, 17	712	985	122	984	+ 1
I, 5	764	1037	284	1038	- 1
I, 4	815	1088	575	1089	- 1
I, 3	823	1096	623	1094	+ 2
I, 2	824	1097	661	1099	- 2
I, 1	834	1107	707	1105	+ 2

Bodenkörper flüssig:  $\log p_{(\text{mm Hg})} = - \frac{31500}{4,57 \cdot T} + 9,09$

Siedetemperatur<sub>760</sub>:  $837^{\circ} \text{C} = 1110^{\circ} \text{K}$

Wir halten die Genauigkeit unserer Messungen nicht für hinreichend, um über Feinheiten des Dampfdruckverlaufs, wie evtl. Abweichungen von einer geradlinigen Abhängigkeit des Logarithmus des Dampfdruckes von der reziproken Temperatur, sichere Aussagen zu machen. Gewisse Andeutungen in dieser Hinsicht sind allerdings vorhanden; insbesondere ist es auffällig, daß die logarithmischen Dampfdruckkurven der drei untersuchten Skandiumhalogenide in dem Sinne von einem geradlinigen Verlauf abweichen, daß gegenüber den Interpolationsgleichungen bei den tiefen Meßtemperaturen die Dampfdrucke zu groß, bei mittleren Temperaturen zu klein erscheinen (bzw. die Temperaturen umgekehrt zu niedrig oder zu hoch; vgl. die letzten Spalten der Tabellen 4—6). Die Erscheinung kehrt bei allen drei Stoffen so eindeutig wieder, daß sie nicht auf einem Zufall beruhen kann. Als Ursachen kommen folgende Möglichkeiten in Frage:

1. In den Dämpfen herrscht ein Dissoziationsgleichgewicht zwischen  $\text{Sc}_2\text{Hal}_6$  und  $\text{ScHal}_3$ , das sich mit steigender Temperatur stark verschiebt. Diese Deutung erscheint wenig wahrscheinlich, weil kaum anzunehmen ist, daß wir uns gerade bei allen drei Stoffen im Dissoziationsgebiet befinden, und daß die evtl. Doppelmoleküle bei so viel höherer Temperatur beständiger sein sollen als die der Aluminiumhalogenide<sup>2)</sup>.

2. Die Molwärmen der kristallisierten Stoffe sind kleiner als die der gasförmigen. Auch das erscheint zunächst wenig wahrscheinlich, denn der

<sup>1)</sup> Berechnet nach der unter der Tabelle aufgeführten Interpolationsgleichung.

<sup>2)</sup> W. FISCHER, O. RAHLFS u. B. BENZE, Z. anorg. allg. Chem. **205** (1932), 1.

normale Fall ist das umgekehrte Verhalten. Nun erwarten wir allerdings nach früheren Überlegungen und experimentellen Befunden<sup>1)</sup> für Stoffe mit abnorm großer Sublimationsentropie, wie sie hier vorliegen (vgl. S. 182/183), relativ kleine Molwärmen für die kristallisierten Phasen. Eine Überschlagsrechnung zeigt aber, daß man zu unwahrscheinlich kleinen Werten käme, wenn man die beobachtete Durchbiegung der logarithmischen Dampfdruckkurve ganz auf das Konto der Molwärmen buchen wollte. Wir glauben, daß diese z. T. zwar die Abweichung vom Normalfall bedingen (über die Gründe vgl. unter 3.), daß aber außerdem die folgende Ursache beteiligt ist.

3. Die Messungen enthalten einen systematischen Fehler auf Grund der S. 167, Anm. 5 besprochenen Vernachlässigungen. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß alle Drucke dadurch bis zu etwa 1 mm Hg zu groß gemessen sein dürften. Das macht sich bei kleinen Drucken stark, bei großen praktisch gar nicht mehr bemerkbar, wodurch Abweichungen im beobachteten Sinne erklärlich werden. Wir haben deshalb den hohen Drucken ein größeres Gewicht bei der Wahl der Interpolationsgleichungen beigemessen, so daß diese fast frei von dem fraglichen Fehler sein dürften. Da der zahlenmäßige Betrag des Fehlers nicht genau feststeht, haben wir aber davon abgesehen, die einzelnen Meßwerte in den Tabellen entsprechend zu korrigieren. Immerhin scheint uns folgender Schluß zulässig zu sein: Die oben überschläglich errechnete Größe des Fehlers reicht nicht aus, um die Durchbiegung der logarithmischen Dampfdruckkurve in ihrer vollen Größe zu erklären; deshalb glauben wir, die unter 2. und 3. angeführten Ursachen gemeinsam verantwortlich machen zu müssen.

Bei den Thoriumhalogeniden wurden keine derartigen systematischen Abweichungen von den Interpolationsgleichungen beobachtet. Soweit es sich dabei um Messungen an festen Bodenkörpern handelt, ist das wegen der Kleinheit der untersuchten Temperaturintervalle verständlich. Bei den Messungen an flüssigen Bodenkörpern sollte der oben unter 3. angeführte kleine Meßfehler jedoch auch erkennbar werden; er wird hier aber wahrscheinlich praktisch dadurch kompensiert, daß die Molwärmen der Schmelzen — wie meist — größer als die der Dämpfe sind, also der umgekehrte Fall wie bei den Messungen an den festen Skandiumhalogeniden (vgl. oben unter 2.) vorliegt.

#### B. Hafniumhalogenide (Beobachter: R. GEWEHR)

Am Hafniumchlorid und -bromid wurden einige orientierende Dampfdruckbestimmungen nur in der S. 174 erwähnten Quarzapparatur durchgeführt. Da trotz geringer Siliziumhalogenidbildung die Bodenkörper nach der Messung ziemlich stark von der formelgerechten Zusammensetzung abwichen, geben wir folgende Zahlen nur mit Vorbehalt wieder:

	Sublimationstemperatur bei 760 mm Hg	Sublimationswärme kcal/Mol
HfCl <sub>4</sub>	590° K	24
HfBr <sub>4</sub>	595° K	24

<sup>1)</sup> W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933), 337.



Ebenfalls unsicher ist die Beobachtung, wonach die Sublimationstemperaturen im System  $\text{ZrBr}_4\text{--HfBr}_4$  ein Minimum zu durchlaufen scheinen:

	100% $\text{ZrBr}_4$	12% $\text{ZrBr}_4$	1% $\text{ZrBr}_4$
Sublimationstemperatur bei 760 mm Hg. . .	630	591	594° K

Nach v. HEVESY<sup>1)</sup> ist  $\text{HfCl}_4$  weniger flüchtig als  $\text{ZrCl}_4$ , während man aus FETKENHEUER's<sup>2)</sup> Versuchen — in Einklang mit unserem Befund — vielleicht auf das umgekehrte Verhalten schließen darf. Die Frage erfordert also weitere experimentelle Bearbeitung.

## VI. Besprechung der Ergebnisse

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse unserer Messungen zusammengestellt. Die Werte für die Sublimations- und Verdampfungswärmen folgen nach dem 2. Hauptsatz aus den (unter den Tabellen 4—9 angeführten) Interpolationsgleichungen für die Sättigungsdrucke. Sie beziehen sich demgemäß auf 1 Mol der gasförmigen Substanzen; für die Thorium- und Hafniumhalogenide<sup>3)</sup> erscheint die Annahme<sup>4)</sup> monomerer Gasmoleküle sicher, für die Skandiumhalogenide sehr wahrscheinlich (vgl. S. 179). Die Unsicherheit der Zahlenwerte für die Sublimations- und Verdampfungswärmen schätzen wir auf wenige Prozente; am größten, etwa 5%, dürfte sie bei Thoriumchlorid und -bromid sein, weil hier notwendigerweise die Temperaturgebiete, aus denen die Interpolationsgleichungen abgeleitet wurden, besonders klein sind. Für diese beiden Stoffe können als Differenz von Sublimations- und Verdampfungswärme Werte für die Schmelzwärme angegeben werden; bei dieser Differenzbildung kommt die genannte Unsicherheit besonders stark zur Auswirkung, so daß wir die Angaben für die Schmelzwärmen nur als angenähert betrachten können.

In Tabelle 10 fällt vor allem der geringe Unterschied der Siede- bzw. Sublimationstemperaturen der entsprechenden Halogenide von Skandium und Thorium auf. Es erstreckt sich also die große chemische Ähnlichkeit der Verbindungen beider Elemente, die

<sup>1)</sup> G. v. HEVESY; vgl. GMELIN's Handb. d. anorg. Chem. 7. Aufl. VI, 1, S. 792 und 798.

<sup>2)</sup> Siemens & Halske (B. FETKENHEUER), DRP. 437352, Chem. Zbl. 1927 I, 785.

<sup>3)</sup> Für letztere in Analogie zu den Zirkonhalogeniden; vgl. O. RAHLFS u. W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. 211 (1933), 362.

<sup>4)</sup> Vgl. W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. 213 (1933), 97.

Tabelle 10

	ScCl <sub>3</sub>	ScBr <sub>3</sub>	ScJ <sub>3</sub>	ThCl <sub>4</sub>	ThBr <sub>4</sub>	ThJ <sub>4</sub>	HfCl <sub>4</sub>	HfBr <sub>4</sub>
Schmelztemp., abs. $T_E$	1233	1233	1218	1043	952	839	705	693
Sublimationstemperatur, abs. <sup>1)</sup> $T_{Sbl}$ . . . . .	(1238)	1202	1182	(1131)	(1088)	—	~590	~595
Siedetemp., abs. $T_{Sd}$ .	1240	—	—	1194	1130	1110	—	—
Sublimationswärme der festen Stoffe $\sigma$ kcal/Mol	65	63	61	59	44	—	~24	~24
Verdampfungswärme der Schmelzen $\lambda$ kcal/Mol	—	—	—	36, <sub>5</sub>	34, <sub>5</sub>	31, <sub>5</sub>	—	—
Schmelzwärme $\rho$ kcal/Mol	—	—	—	~22	~10	—	—	—
$T_E/T_{Sd}$ bzw. $T_E/T_{Sbl}$	0,99	1,03	1,03	0,87	0,84	0,76	~1,19	~1,16
LE CHATELIER-FOR- CRAND'scher Quotient $\sigma/T_{Sbl}$ . . . . .	52	52	52	52	40	—	~41	~40
TROUTON'scher Quotient $\lambda/T_{Sd}$ . . . . .	—	—	—	31	31	28	—	—

eine der vielen Schrägbeziehungen im Periodischen System darstellt, auch auf die Flüchtigkeit der Halogenide. Es erscheint demnach, selbst wenn man von den apparativen Schwierigkeiten absieht, als wenig aussichtsreich, zur präparativen Trennung der beiden Elemente die Destillation ihrer Halogenide zu verwenden. Neben dieser Ähnlichkeit bestehen aber auch systematische Unterschiede zwischen Skandium- und Thoriumhalogeniden. Während z. B. bei den einzelnen Skandiumhalogeniden Schmelz- und Sublimationstemperatur jeweils fast zusammenfallen, liegen bei den Thoriumhalogeniden die Schmelzpunkte relativ erheblich niedriger als die Siedepunkte, wie man auch aus den Quotienten  $T_E/T_{Sd}$  in der drittletzten Reihe der Tabelle ersieht. Ferner sind die Eigenschaftsunterschiede zwischen den drei Skandiumhalogeniden einerseits viel kleiner als zwischen den drei Thoriumhalogeniden andererseits (z. B. Schmelzpunkte, LE CHATELIER-FORCRAND'sche Quotienten). Damit hängt es zusammen, daß die Ähnlichkeit von ScCl<sub>3</sub> und ThCl<sub>4</sub> größer ist als die der entsprechenden anderen Halogenide.

Wir hatten früher<sup>2)</sup> für die Stoffe, die an der Grenze zwischen Ionen- und Molekülaggregaten stehen, u. a. als charakteristisch erkannt, daß ihr Schmelzpunkt im Verhältnis zum normalen Siede-

<sup>1)</sup> Geklammerte Werte sind aus der Dampfdruckkurve des festen Stoffes über den Schmelzpunkt hinaus extrapoliert.

<sup>2)</sup> W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. 211 (1933), 321.



punkt hoch, oft sogar über ihm liegt, daß ihre Sublimationsentropie  $\sigma/T_{\text{sbl}}$  und — allerdings seltener — ihre Verdampfungsentropie  $\lambda/T_{\text{sd}}$  abnorm groß sind. Alle 8 von uns untersuchten Stoffe bestätigen diese Regeln, wie Tabelle 10 und besonders der Vergleich mit den Halogeniden der homologen Elemente in Tabelle 11 und 12 zeigen. Im einzelnen ergibt sich folgendes:

Bei der in Tabelle 11 und 12 gewählten Anordnung stehen die ausgeprägten Molekülaggregate rechts oben, während die Tendenz zur Bildung von Ionenaggregaten nach links und unten zunimmt. Schmelz- und Siedepunkte steigen im allgemeinen mit wachsendem Radius des Kations in den senkrechten Reihen, d. h. in Richtung des Übergangs von Molekül- zu Ionenaggregaten. Sie steigen ebenfalls in den Reihen  $\text{BF}_3\text{--BJ}_3$ ,  $\text{CF}_4\text{--CJ}_4$  und  $\text{SiF}_4\text{--SiJ}_4$ , wie das bei Molekülaggregaten die Regel ist, während sie von  $\text{ThF}_4$  nach  $\text{ThJ}_4$  und in der allerdings nur unvollständig untersuchten Reihe  $\text{LaF}_3\text{--LaJ}_3$  wie bei Ionenaggregaten fallen. In den mittleren Reihen geht die steigende Tendenz allmählich in fallende über; dabei tritt dieser Wechsel am frühesten und schroffsten zwischen Fluoriden und Chloriden ein, worauf besonders RUFF bereits hingewiesen hat. Bei den Schmelzpunkten ist die Abstufung nicht immer ganz regelmäßig (z. B. fällt die Reihe  $\text{YCl}_3\text{--YJ}_3$  heraus), was verständlich ist, weil sich im Schmelzpunkt die individuellen Unterschiede der gerade im Übergangsgebiet meist stark wechselnden Gittertypen ausprägen können<sup>1)</sup>.

Man erkennt ferner, wie die Sublimationsentropie  $\sigma/T_{\text{sbl}}$  nach unten und links, d. h. in Richtung der Abnahme des Molekülaggregat-Charakters, zunimmt. Bei ausgesprochenen Ionenaggregaten fanden wir früher die Sublimationsentropie wieder normal; dieser Fall wird bei unseren neuen Beispielen augenscheinlich nicht erreicht; nur in den Fällen  $\text{AlCl}_3\text{--AlF}_3$  und  $\text{AlCl}_3\text{--ScCl}_3$  scheint der Höhepunkt überschritten zu sein und man darf wohl für  $\text{YCl}_3$  und vor allem  $\text{LaCl}_3$  wieder normale Werte [ $\sim 35$  für das entsprechende Temperaturgebiet<sup>2)</sup>] vorhersagen. — Entsprechendes gilt für die wenigen Fälle, in denen die Verdampfungsentropie  $\lambda/T_{\text{sd}}$  bekannt ist. Während bekanntlich das Aluminiumchlorid beim Schmelzen in seiner Konstitution umklappt von einem typischen Übergangsgitter zu einer normalen Molekülschmelze und deshalb der abnorm großen Sublimationsentropie eine normale Verdampfungsentropie der Schmelze gegenübersteht, bleibt bei den Thoriumhalogeniden der Charakter als Übergangsglied auch beim Schmelzen bestehen; denn die Verdampfungsentropien betragen 28—31 [statt des Normalwertes von etwa 25 für das entsprechende Temperaturgebiet<sup>3)</sup>]. In Einklang damit steht u. a. die merkliche, aber für ein vollkommenes Ionenaggregat zu geringe elektrische Leitfähigkeit des geschmolzenen Thoriumchlorids<sup>3)</sup>. — In vielen physikalischen Eigenschaften (elektrische Leitfähigkeit, große Verdampfungsentropie,  $T_{\text{E}}/T_{\text{sd}}$ )

<sup>1)</sup> Vgl. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 152 (1926), 309, 310 u. 300 Anm. 2; W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. 211 (1933), 344, 345.

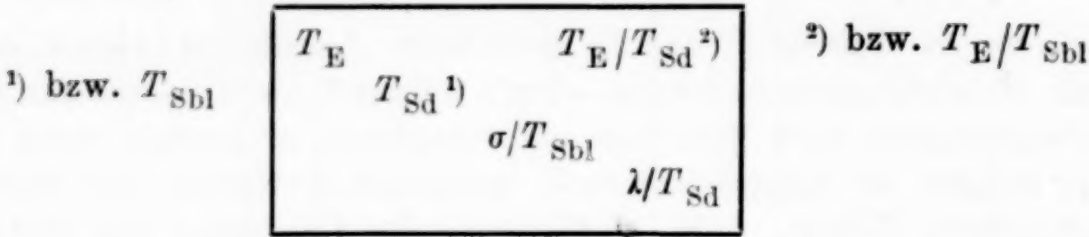
<sup>2)</sup> Vgl. W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. 211 (1933), 332, 334.

<sup>3)</sup> W. BILTZ u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 152 (1926), 281, 294.

Tabelle 11

Schmelz- und Siede- bzw. Sublimationstemperaturen  
und Sublimations- und Verdampfungs-Entropien  
von Halogeniden der dritten Gruppe

Die Zahlen sind für jeden Stoff nach folgendem Schema angeordnet  
(Bedeutung der Symbole wie in Tabelle 10)



	F <sub>3</sub>	Cl <sub>3</sub>	Br <sub>3</sub>	J <sub>3</sub>
B	145 173 34 26	166 285 — 22	227 364 — 22	322 483 — —
Al	>1530 1530 51 —	466 453 60 22	370 528 42 23	464 654 40 26
Sc	— — — —	1233 1240 52 —	1233 1202 52 —	1218 1182 52 —
Y	1660 — — —	994 (≥1000) — —	1177 — — —	1270 (>1270) — —
La	— — — —	1133 — — —	1056 — — —	1034 — — —

erinnert das Thoriumchlorid übrigens an das Berylliumchlorid<sup>1)</sup>; die oben erwähnte Schrägbeziehung: ThCl<sub>4</sub>-ScCl<sub>3</sub> findet damit ihre Fortsetzung.

Noch deutlicher zeigt sich der Einfluß des Konstitutionswechsels in der relativen Lage von Schmelz- und Siedetemperatur. An der in Tabelle 11 und 12 stark ausgezogenen Trennungslinie zwischen Molekülaggregaten und Übergangsgliedern steigt das Verhältnis  $T_E/T_{Sd}$  nach links und unten zunächst, um dann bei Annäherung an den Typus der Ionenaggregate wieder abzufallen: die typischen Übergangsglieder sublimieren unter Atmosphärendruck ( $T_E/T_{Sbl} > 1$ ). Dabei tritt der Anstieg von  $T_E/T_{Sd}$  in den senkrechten Reihen wieder am frühesten bei den Fluoriden auf; bei den dreiwertigen Halogeniden liegen auch die Chloride noch etwas vor den Bromiden. Besonders bei den vierwertigen

<sup>1)</sup> O. RAHLFS u. W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. 211 (1933), 358.



Tabelle 12

Schmelz- und Siede- bzw. Sublimationstemperaturen  
und Sublimations- und Verdampfungs-Entropien  
von Halogeniden der vierten Gruppe

Bedeutung der Zahlen wie in Tabelle 11

	F <sub>4</sub>	Cl <sub>4</sub>	Br <sub>4</sub>	J <sub>4</sub>
C	90 145 — 20	250 350 25 23	366 463 — —	444 — — —
Si	183 178 35 26	205 330 31 22	278 426 — 21	397 563 — —
Ti	>673 557 — —	250 409 31 21	312 503 — —	420 630 — —
Zr	— (>900) — —	710 604 43 —	723 630 42 —	772 704 42 —
Hf	— — — —	705 ~590 ~41 —	693 ~595 ~40 —	— — — —
Th	>1170 >1270 — —	1043 1194 52 31	952 1130 40 31	839 1110 — 28

macht sich eine häufig beobachtete Erscheinung bemerkbar, daß nämlich die Unterschiede bei den Chloriden (0,61 bis 1,19) größer als bei den Bromiden (0,62 bis 1,16) und bei diesen größer als bei den Jodiden (0,67 bis 1,10) sind. Es bestehen kleine Abweichungen zwischen den drei- und vierwertigen Halogeniden: So entsprechen sich zwar nach ihrem thermischen Verhalten annähernd BF<sub>3</sub> und SiF<sub>4</sub> sowie hinsichtlich  $T_E/T_{Sd}$  AlF<sub>3</sub> und TiF<sub>4</sub> (Schrägbeziehungen); während aber die anderen drei Titanhalogenide noch typische Molekülaggregate sind, zeigt das feste Aluminiumchlorid schon die bekannten Übergangserscheinungen. In den folgenden Horizontalreihen der Tabelle 11 und 12 haben wir bei Skandiumchlorid, -bromid und -jodid einerseits und bei Zirkonchlorid, -bromid und jodid andererseits eine bemerkenswerte Gleichförmigkeit im Verhalten, das zweifellos seine Ursache darin hat, daß sich steigende Tendenz der Schmelz- und Siedepunkte, wie wir sie bei Bor- und Kohlenstoffhalogeniden finden, und fallende Tendenz, wie sie bei Lanthan- und Thoriumhalogeniden besteht, bei den mittleren Gliedern gerade die Waage halten. Bei den Zirkonhalogeniden zeigt sich noch ein schwacher

Anstieg der Schmelz- und Siedepunkte, bei den Skandiumhalogeniden bereits ein geringer Abfall in Einklang damit, daß bei den dreiwertigen Halogeniden ja auch die Übergangserscheinungen in der vorhergehenden Reihe bereits beim Aluminiumchlorid einsetzen.

Die durch unsere Messungen — vor allem für die vierwertigen Halogenide — vervollständigte Übersicht über die thermischen Eigenschaften bestätigt also vollauf die seinerzeit auf Grund der KOSSEL'schen Vorstellungen aufgefundenen Regeln; wie die voranstehenden Überlegungen zeigen, lassen sich sogar feinere Abstufungen weitgehend verstehen.

Zum Schluß sei noch kurz auf die Stellung der Hafniumhalogenide zu den Zirkonhalogeniden hingewiesen. Wie zu erwarten, sind beide in ihren thermischen Eigenschaften einander sehr ähnlich. Demnach läßt die fraktionierte Destillation der Chloride oder Bromide von Zirkon-Hafniumgemischen nur geringe Effekte erwarten, während nach v. HEVESY und DULLENKOPF<sup>1)</sup> bei einer K-Zr-Hf-Fluoridschmelze die Verhältnisse wohl ein wenig günstiger liegen. Nach den hier gefundenen Schmelz- und Sublimationstemperaturen ordnen sich die Hafniumhalogenide nicht gemäß dem Periodischen System zwischen Zr und Th, sondern zwischen Ti und Zr ein. Das erscheint insofern plausibel, als nach A. HOFFMANN<sup>2)</sup> der Ionenradius des  $\text{Hf}^{4+}$  um 0,01 Å kleiner als der des  $\text{Zr}^{4+}$  ist.

Nicht ohne weiteres im Einklang mit diesem Größenverhältnis steht aber die Tatsache, daß Zirkon oft stabilere Komplexe als Hafnium bildet<sup>3,4)</sup>. Es ist dabei aber zu berücksichtigen, daß beide Ionen trotz gleicher Konfiguration der äußeren Elektronen eine verschiedene Elektronendichte und -verteilung besitzen. Deren Wirkung, die sog. Polarisierung, kann nun je nach der Zahl und Art der Partner wahrscheinlich bald das  $\text{Zr}^{4+}$ , bald das  $\text{Hf}^{4+}$  kleiner bzw. stärker komplexbildend erscheinen lassen. Für einen merklichen Einfluß der Polarisierung spricht unser Befund, daß die Unterschiede zwischen Zirkon- und Hafniumbromid größer sind als zwischen den Chloriden; denn das stärker polarisierbare Bromion wird dabei stärker ansprechen als das Chlorion.

## VII. Zusammenfassung

Es wird ein neues Verfahren zur Dampfdruckmessung entwickelt, das auf einige  $\frac{1}{10}$  bis 1 mm Hg genau arbeitet und bei hohen Temperaturen Stoffe zu untersuchen erlaubt, die Quarz, Porzellan und dgl. stark angreifen.

<sup>1)</sup> G. v. HEVESY u. W. DULLENKOPF, Z. anorg. allg. Chem. **221** (1934), 161.

<sup>2)</sup> A. HOFFMANN, Naturwiss. **21** (1933), 676; vgl. auch Anmerkung 1 und 3 dieser Seite.

<sup>3)</sup> J. H. DE BOER, Z. anorg. allg. Chem. **165** (1927), 1.

<sup>4)</sup> G. v. HEVESY u. W. DULLENKOPF, Z. anorg. allg. Chem. **221** (1934), 161.



Nach diesem Verfahren werden die Dampfdrucke der Chloride, Bromide und Jodide von Skandium und Thorium gemessen. Ferner werden einige orientierende Dampfdruckmessungen an Hafniumchlorid und -bromid mitgeteilt. Es werden die Schmelzpunkte aller genannten Halogenide gemessen.

Die Ergebnisse bestätigen die früher abgeleiteten Regeln über das thermische Verhalten der Halogenide.

Die Durchführung dieser und der folgenden Arbeit wurde durch Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Freiburger wissenschaftlichen Gesellschaft ermöglicht. Beiden Institutionen sprechen wir unseren Dank aus. — Reines Argon stellte die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Höllriegelskreuth, in dankenswerter Weise zur Verfügung.

**Freiburg i. Br., Anorganische Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums.**

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juli 1939.

Über thermische Eigenschaften von Halogeniden. 13.<sup>1)</sup>

## Sättigungsdrucke von Zinn II-halogeniden

Von WERNER FISCHER und RUDOLF GEWEHR<sup>2)</sup>

Wir hatten früher<sup>3)</sup> bei den gesättigten Halogeniden der Elemente der Haupt- und Nebengruppen bestimmte Regelmäßigkeiten im Verlauf der Schmelz- und Siedepunkte, der Verdampfungswärmen usw. aufgefunden. Für die ungesättigten Halogenide mit Kationen vom Thallo-Typus ( $18 + 2$  Elektronen in der äußeren Hülle) fehlte es an Meßwerten für einen ähnlichen Überblick. Als Beitrag zur Ausfüllung dieser Lücke teilen wir im folgenden Messungen der Sättigungsdrucke von ZinnII-chlorid, -bromid und -jodid mit.

Zur Messung diente eine Quarzapparatur mit einem mit geschmolzenem Zinn beschickten Manometer, das als Nullinstrument benutzt wurde; Apparatur und Arbeitsweise sind früher<sup>4)</sup> ausführlich beschrieben. Die Temperaturmessung erfolgte mit geeichten Platin/Platinrhodium-Thermoelementen und Millivoltmeter.

Die Präparate wurden durch Erhitzen von Zinn „Kahlbaum“ im getrockneten Chlorwasserstoffstrom bzw. im Brom- oder Jodbeladenen Wasserstoffstrom in einer Quarzapparatur hergestellt, anschließend im Hg-Dampfstrahl-Vakuum destilliert und auf einzelne Quarzkölbchen in den notwendigen Mengen verteilt. Vom ZinnII-jodid wurde ein zweites Präparat (Nr. II) auf nassem Weg bereitet (Auflösen von metallischem Zinn in siedender konzentrierter Jodwasserstoffsäure bis zur beginnenden Kristallisation des Jodids, Abkühlen, Umkristallisieren aus Alkohol, Trocknen über  $P_2O_5$  im Vakuum) und anschließend ebenfalls im Vakuum destilliert.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1—3 in der S. 168/169 beschriebenen Weise dargestellt und in den beiden letzten

<sup>1)</sup> Nr. 12: Vgl. voranstehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Vgl. auch Dissertation R. GEWEHR, T. H. Hannover, 1936.

<sup>3)</sup> W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933), 321.

<sup>4)</sup> W. FISCHER u. O. RAHLFS, Z. anorg. allg. Chem. **205** (1932), 15 und 4; **211** (1933), 352.



Tabelle 1  
Dampfdrucke von geschmolzenem Zinn II-chlorid

Vers.-Nr.	$t^{\circ} \text{C}$	$T^{\circ} \text{K}$	$p \text{ mm Hg}$	$T^{\circ} \text{K ber.}^1)$	$\Delta T$
5	442	715	25,5	710	+ 5
8	490	763	73	764	- 1
1	514	787	113	790	- 3
4	570	843	288	851	- 8
3	590	863	358	866	- 3
2	594	867	339	863	+ 4
6	617	890	465	887	+ 3
7	634	907	553	899	+ 8

$$\log p_{(\text{mm Hg})} = - \frac{20500}{4,57 \cdot T} + 7,73; \text{ Siedetemperatur}_{760}: 652^{\circ} \text{C} = 925^{\circ} \text{K}$$

Tabelle 2  
Dampfdrucke von geschmolzenem Zinn II-bromid

Vers.-Nr.	$t^{\circ} \text{C}$	$T^{\circ} \text{K}$	$p \text{ mm Hg}$	$T^{\circ} \text{K ber.}^1)$	$\Delta T$
1	456	729	25	729	0
2	471	744	37	746	- 2
3	502	775	67	774	+ 1
4	547	820	166	820	0
5	557	830	191	827	+ 3
6	579	852	294	852	0
7	592	865	364	865	0
8	610	883	484	882	+ 1
9	611	884	490	883	+ 1

$$\log p_{(\text{mm Hg})} = - \frac{24500}{4,57 \cdot T} + 8,76; \text{ Siedetemperatur}_{760}: 639^{\circ} \text{C} = 912^{\circ} \text{K}$$

Tabelle 3  
Dampfdrucke von geschmolzenem Zinn II-jodid

Vers.-Nr.	$t^{\circ} \text{C}$	$T^{\circ} \text{K}$	$p \text{ mm Hg}$	$T^{\circ} \text{K ber.}^1)$	$\Delta T$
II, 7	438	711	5	709	+ 2
II, 8	465	738	11	741	- 3
II, 9	503	776	23	775	+ 1
II, 10	512	785	28	785	0
I, 2	524	797	37	799	- 2
I, 3	558	831	71	833	- 2
I, 4	594	867	135	870	- 3
II, 2	597	870	147	875	- 5
I, 5	620	893	203	895	- 2
I, 6	649	922	308	922	0
II, 4	681	954	485	955	- 1
I, 7	683	956	481	953	+ 3

$$\log p_{(\text{mm Hg})} = - \frac{25000}{4,57 \cdot T} + 8,42; \text{ Siedetemperatur}_{760}: 714^{\circ} \text{C} = 987^{\circ} \text{K}$$

<sup>1)</sup> Berechnet nach den unter den Tabellen aufgeführten Interpolationsgleichungen.

Spalten jeder Tabelle mit den nach Interpolationsgleichungen zurückberechneten Werten verglichen. Die Streuung der Einzelwerte liegt beim Bromid und Jodid innerhalb der Grenze der Meßfehler; bzgl. des Chlorids vgl. weiter unten. Bei der Wahl der Interpolationsgleichung des Jodids wurden die in der voranstehenden Abhandlung mitgeteilten, nach einer anderen Methode erhaltenen Werte mit gleichem Gewicht gewertet. Beide Reihen zeigen eine kleine systematische Abweichung gegenüber der Interpolationsgleichung von im Mittel  $-1$  bzw.  $+1^\circ$ , d. h. ebenfalls noch innerhalb der Fehlergrenze. — Tabelle 4 gibt eine kurze Zusammenstellung unserer Ergebnisse nebst Literaturwerten für die Schmelzpunkte.

Tabelle 4  
Thermische Daten von Zinn II-halogeniden

	SnCl <sub>2</sub>	SnBr <sub>2</sub>	SnJ <sub>2</sub>
Absolute Schmelztemperatur <sup>1)</sup> $T_F$ . . . . .	520	505	593
Absolute Siedetemperatur $T_{sd}$ . . . . .	925	912	987
Verdampfungswärme der Schmelze $\lambda$ kcal/Mol	20, <sub>5</sub>	24, <sub>5</sub>	25
TROUTON'scher Quotient $\lambda/T_{sd}$ . . . . .	22	27	25

Nach einem Teil der Messungen am Bromid und Jodid verblieb beim Abkühlen ein geringer Restdruck, „Fremdtension“, von wenigen mm Hg, wahrscheinlich als Folge eines Umsatzes mit Wasser Spuren (etwa 0,1—0,2 mg). Die in den Tabellen angegebenen Druckwerte sind bereits entsprechend korrigiert<sup>2)</sup>. Analysen der Bodenkörper nach Beendigung der Messungen zeigten, daß die Präparate keine nennenswerte Veränderungen erlitten hatten:

Zinn II-bromid	Zinn II-jodid (Präp. II)
Ber. 42,62% Sn, 57,38% Br	31,86% Sn
Gef. 42,32% Sn, 57,39% Br	31,48% Sn.

Anders verhielt sich das Chlorid. Hier bildete sich eine erhebliche Fremdtension, die bis zu 25% des gemessenen Druckes ausmachte. Die durch Abzug der Fremdtension korrigierten Drucke schließen sich aber der gleichen Interpolationsgleichung wie die unter ganz anderen Bedingungen erhaltenen Werte der voranstehenden Abhandlung (vgl. S. 169) an. Die Fremdtension

<sup>1)</sup> Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen, 5. Auflage.

<sup>2)</sup> Vgl. O. RAHLFS u. W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933), 352.



muß<sup>1)</sup> hier durch Umsetzung mit dem Quarz des Meßgefäßes entstanden sein ( $\text{SiCl}_4$ -Bildung<sup>2)</sup>). Auf eine Analyse verzichteten wir deshalb; denn vor der Messung war das Präparat bei der sorgfältigen Darstellungsart sicher formelgerecht zusammengesetzt, nach der Messung aber sicher nicht mehr; eine Analyse hätte also keine neuen Gesichtspunkte ergeben.

Zum Vergleich mit unseren Ergebnissen liegen folgende Literaturwerte vor: REINDERS und DE LANGE<sup>3)</sup> fanden den Siedepunkt des ZinnII-jodids zu  $720^\circ$  gegenüber unserem Wert von  $714^\circ \text{C}$ . Stärker weicht eine ältere Angabe für den Siedepunkt des ZinnII-bromids von FREYER und MEYER<sup>4)</sup> ab ( $619$  statt  $639^\circ \text{C}$ ). Von den Resultaten C. G. MAIER's<sup>5)</sup> für das Zinn II-chlorid stimmt die Verdampfungswärme mit  $21,1 \text{ kcal/Mol}$  leidlich mit unserem Befund ( $20,5$ ) überein, die von ihm angegebenen Sättigungsdrucke liegen aber wesentlich höher, der Siedepunkt entsprechend tiefer ( $623$  statt  $652^\circ \text{C}$ ) als unsere Daten. Wir halten unsere Werte für zuverlässiger, erstens weil sie auf einem unabhängigen Wege bestätigt wurden (vgl. S. 168 ff.), und zweitens weil MAIER in einer Glasapparatur anscheinend nur eine Meßreihe bei steigender Temperatur aufgenommen hat, wobei die vermutlich auch bei seinem Versuch aufgetretene Fremdtension der Beobachtung entgehen und zu hohe Dampfdrucke vortäuschen mußte.

Insgesamt können wir die Zinn II-halogenide wie folgt beurteilen: Nach der noch ziemlich großen elektrischen Leitfähigkeit der Schmelze<sup>6)</sup> und nach seinen Volumenverhältnissen<sup>7)</sup> beurteilt ist das ZinnII-chlorid zwar ein Ionenaggregat, aber kein vollkommenes, wie es auch aus seiner Nachbarschaft zu dem schlecht leitenden und wesentlich leichter schmelz- und verdampfbaren AntimonIII-chlorid hervorgeht. Für eine solche Grenzstellung spricht auch unser Befund, daß Schmelz- und Siedepunkt vom ZinnII-chlorid zum -bromid fallen (vgl. Tabelle 4), wie es bei Ionenaggregaten die Regel ist, dagegen vom Bromid zum Jodid nach Art der Molekülaggregate

<sup>1)</sup> Das Präparat und sein Dampf standen ja während der Messung nur in Berührung mit Quarz und mit dem Zinn des Manometers.

<sup>2)</sup> Vgl. O. RAHLFS u. W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933), 364.

<sup>3)</sup> W. REINDERS u. S. DE LANGE, Z. anorg. allg. Chem. **79** (1913), 236.

<sup>4)</sup> F. FREYER u. V. MEYER, Z. anorg. Chem. **2** (1892), 4.

<sup>5)</sup> C. G. MAIER, Techn. Paper 360, Dep. of the Interior, Bureau of Mines, Washington 1925.

<sup>6)</sup> W. BILTZ u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **152** (1926), 294.

<sup>7)</sup> W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **152** (1926), 295, 307.

steigen. Das Bromid wird weiterhin durch seinen absolut und — im Vergleich zu Chlorid und Jodid — relativ hohen TROUTON-Quotienten als Übergangsglied zwischen Ionen- und Molekülaggregaten gekennzeichnet. Aber alle diese für Übergangsglieder charakteristischen Erscheinungen sind bei den ZinnII-halogeniden nicht so kraß ausgeprägt, wie wir es bei den Halogeniden der Hauptgruppen beobachtet haben. Das dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Polarisationswirkungen der Kationen mit 18 und besonders derjenigen mit  $18 + 2$  Außen-Elektronen auf viele Eigenschaftsunterschiede zwischen Ionen- und Molekülaggregaten nivellierend oder wenigstens abschwächend einwirken<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933), 339—342.

**Freiburg i. Br.,** *Anorganische Abteilung des chemischen Universitäts-Laboratoriums.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juli 1939.



## Die zweikernigen Äthylendiamin-kobalt(III)-komplexe

Von H. BRINTZINGER und H. PLESSING

Die Bestimmung des Gewichts der gelösten Triäthylendiamin- und Tripropylendiamin-kobalt(III)-ionen mit Hilfe der Dialysenmethode ergab überraschenderweise einen Wert, der dem Doppelten des erwarteten entspricht<sup>1)</sup>. Hieraus ist zu schließen, daß diese Ionen nicht den Formeln  $[\text{Co en}_3]^{3+}$  bzw.  $[\text{Co pn}_3]^{3+}$  entsprechen, wie dies bisher stets angenommen wurde, sondern als zweikernige  $[\text{Co}_2 \text{en}_6]^{6+}$  bzw.  $[\text{Co}_2 \text{pn}_6]^{6+}$ -Ionen in der Lösung vorhanden sind. Dieses Ergebnis ist um so merkwürdiger, als für die entsprechenden Triäthylendiamin- und Tripropylendiamin-chrom(III)-ionen nicht die doppelten, sondern die den Ionen  $[\text{Cr en}_3]^{3+}$  und  $[\text{Cr pn}_3]^{3+}$  entsprechenden Gewichte gefunden wurden<sup>2)</sup>, wodurch die Einkernigkeit dieser Ionen im gelösten Zustand bewiesen ist.

Eine Nachprüfung unserer Feststellung der Zweikernigkeit der gelösten Triäthylendiamin- und Tripropylendiamin-kobalt(III)-ionen durch andere Untersuchungsmethoden steht noch aus. Die Röntgenuntersuchung der  $[\text{Co en}_3]\text{X}_3$ - und  $[\text{Cr en}_3]\text{X}_3$ -Salze durch J. TER BERG<sup>3)</sup> ergab allerdings, daß beide Salzarten im kristallisierten Zustand praktisch identische Spektren und Strukturen besitzen, was gegen eine Verschiedenartigkeit beider Salzarten im kristallisierten Zustand spricht. Durch die Bestimmung der Gefrierpunktsdepression könnte man einen Hinweis erhalten wie sich diese Stoffe im gelösten Zustand verhalten, wenn diese Methode so weit verfeinert angewandt wird, daß ein Unterschied zwischen acht und sieben Ionen —  $2[\text{Co en}_3]\text{Cl}_3 = 8$  und  $[\text{Co}_2 \text{en}_6]\text{Cl}_6 = 7$  Ionen — mit Sicherheit festgestellt werden kann.

Als einen weiteren Beitrag zum Problem der Äthylendiamin-komplexe untersuchten wir, ob auch solche Kobalt(III)-komplexe,

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 280; **225** (1935), 33, 365; H. BRINTZINGER u. F. JAHN, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937), 416.

<sup>2)</sup> H. BRINTZINGER u. F. JAHN, Z. anorg. allg. Chem. **229** (1936), 410; **230** (1937), 416.

<sup>3)</sup> J. TER BERG, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **58** (1939), 96.

die nur zwei Moleküle oder gar nur ein Molekül Äthylendiamin neben anderen Liganden enthalten, ebenfalls zweikernig gefunden werden, oder ob die Eigenschaft, zweikernige Ionen zu bilden, nur dem Triäthylendiamin-kobalt(III)-ion zukommt, d. h. nur bei Besetzung aller Koordinationsstellen mit Äthylendiaminmolekülen möglich ist.

Um diese Frage zu prüfen, stellten wir vom  $\text{en}_2$ -Typus die beiden Verbindungen  $\left[\text{Co}^{\text{en}_2}(\text{NH}_3)_2\right] \text{Cl}_3$  und  $\left[\text{Co}^{\text{en}_2} \text{NH}_3 \text{Cl}\right] \text{Cl}_2$ , vom  $\text{en}_1$ -Typus die Verbindung  $\text{trans-} \left[\text{Co}^{\text{en}}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2\right] \text{Cl}$  dar und bestimmten die Gewichte deren komplexen Ionen im gelösten Zustand.

Die Versuchsbedingungen der Messungen des Dialysenkoeffizienten waren: Membran, Kuprophane (Qual. 23); Volumen der zu dialysierenden Lösungen:  $10 \text{ cm}^3$ ; Membranfläche:  $10 \text{ cm}^2$ ; Volumen der Außenflüssigkeit:  $1300 \text{ cm}^3$ ; Temperatur  $18^\circ \text{C}$  konstant. Als Lösungsmittel für die zu dialysierenden komplexen Verbindungen und das Bezugsion  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  sowie als Außenflüssigkeit wählten wir 2 n-Ammoniumchloridlösung. Die Bestimmung der Konzentration der Lösungen in bezug auf die komplexen Ionen erfolgte mit Hilfe des Zeiss'schen Stufenphotometers, die des Thiosulfations jodometrisch. Die Untersuchung aller Substanzen wurde mehrmals ausgeführt und in allen Fällen eine gute Übereinstimmung der Resultate erhalten.

Im Falle der Verbindung  $\text{trans-} \left[\text{Co}^{\text{en}}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2\right] \text{Cl}$  ging die anfangs grüne Farbe der Lösung nach kurzer Zeit in Violett und einen Tag später in Weinrot über. Die violette Lösung gab sehr einheitliche Werte für die Dialysenkoeffizienten, während mit der weinroten Lösung uneinheitliche und niedrigere Werte gefunden wurden, woraus auf eine tiefgreifende Änderung des Komplexes geschlossen werden muß.

Die für die Dialysenkoeffizienten der untersuchten komplexen Ionen sowie des Bezugsions erhaltenen Werte und die aus ihnen nach  $M_x = \left(\frac{\lambda_B}{\lambda_x}\right)^2 M_B$  errechneten Gewichte der komplexen Ionen sind in der Tabelle I aufgeführt.

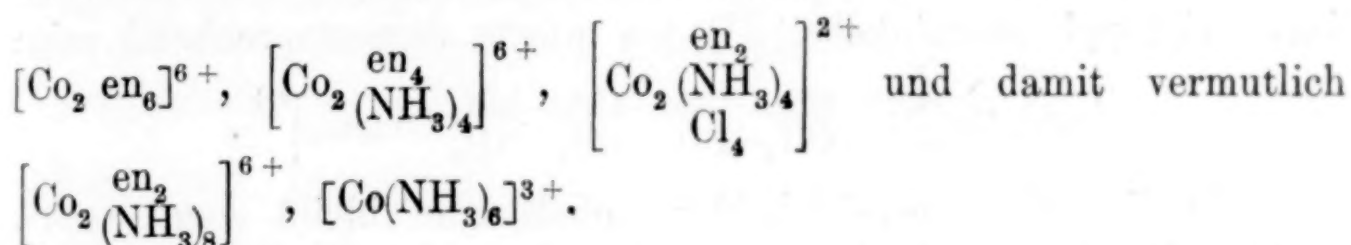
Aus unseren Messungen ergibt sich also, daß nicht nur das Triäthylendiamin-kobalt(III)-ion zweikernig ist, sondern auch solche



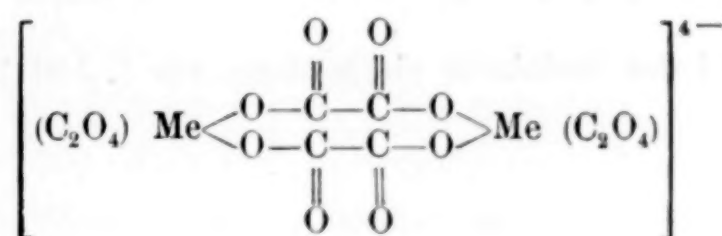
Tabelle 1

In 2 n-NH <sub>4</sub> Cl-Lösung gelöstes komplexes Ion	$\lambda_x$	$\lambda_B$	Ionengewichte	
			gef. $M_x$	berechnet für
$[\text{Co}(\text{en}_2)(\text{NH}_3)_2]^{3+}$	$0,2415 \pm 0,0017$	0,4692	424	$[\text{Co}_2(\text{en}_4)(\text{NH}_3)_4]^{6+}$ 426
$[\text{Co}(\text{en}_2)(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$	$0,2305 \pm 0,0023$	0,4692	465	$[\text{Co}_2(\text{en}_4)(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^{4+}$ 462
$[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^{1+}$	$0,2451 \pm 0,0017$	0,4891	446	$[\text{Co}_2(\text{en}_2)(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4]^{2+}$ 448

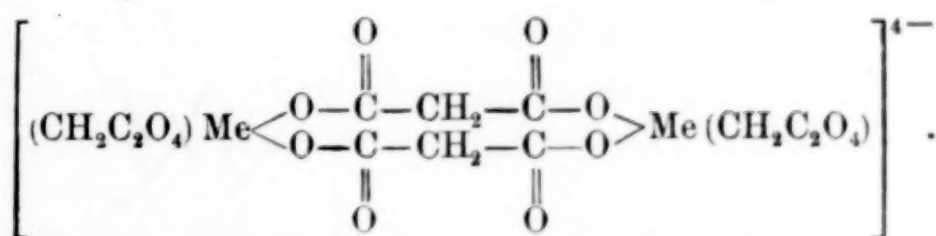
Kobalt(III)-ammine, die neben anderen Liganden nur zwei oder sogar nur ein Äthylendiaminmolekül enthalten. Es gilt demnach folgende Reihe der Kobalt(III)-ammin- bzw. -äthylendiamin-ionen:



Komplexchemisch gesehen besteht eine gewisse formale Ähnlichkeit zwischen den Kobalt(III)-äthylendiamin-komplexen und den komplexen Oxalaten und Malonaten zweiwertiger Zentralionen, denn auch bei diesen wurde überraschenderweise das Doppelte des zu erwartenden Ionengewichts gefunden. Wir haben diese dimeren Oxalato- und Malonatokomplexe der zweiwertigen Zentralionen als zweikernige Komplexe formuliert, indem wir jeweils zwei Oxalat- bzw. Malonationen als Brücke zwischen beiden Kernen annahmen, z. B.

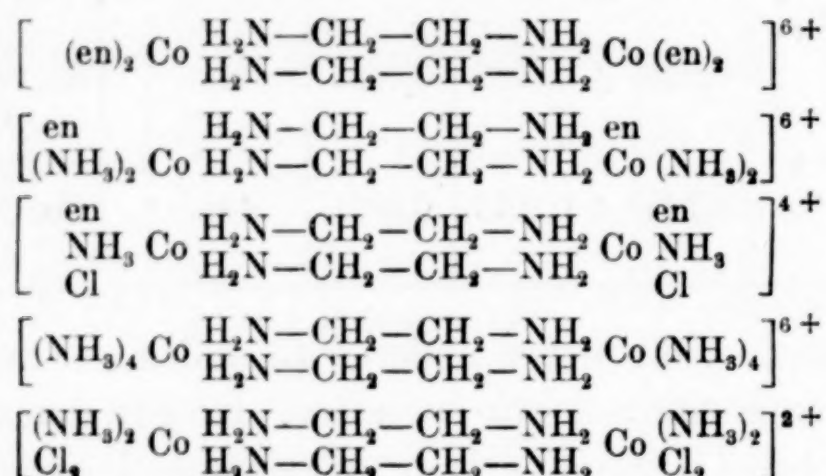


und

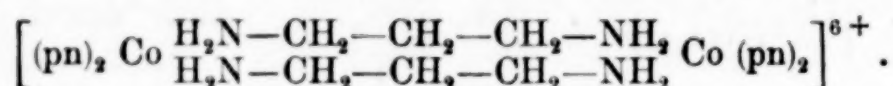


Ebenso läßt sich nun im Falle der Äthylendiamin- und Propylendiaminkomplexe des Kobalt(III)-ions annehmen, daß zwei Äthylendiamin- oder zwei Propylendiaminmoleküle eine Brücke bilden zwischen zwei Kobalt(III)-ionen, indem jeweils eine Amingruppe jedes

der beiden Brückenmoleküle eine Koordinationsstelle des einen Kobaltkerns und die andere Aminogruppe des Brückenmoleküls eine Koordinationsstelle des anderen Kobaltkerns besetzt. Demnach wären die Äthylendiaminverbindungen des Kobalt(III)-ions als zweikernige Komplexe folgender Zusammensetzung aufzufassen:



Das Tripropylendiaminkobalt(III)-ion würde dementsprechend sein:



Die Koordinationszahl beider Kobaltkerne bleibt somit sechs, und die Zweikernigkeit der untersuchten Komplexe ist formal erklärt. Ungeklärt bleibt vorläufig aber noch die Tatsache, daß die Kobalt(III)-äthylendiamin- und Kobalt(III)-propylendiamin-komplexe zweikernige Ionen bilden, während die entsprechenden, gerade diesen Kobaltkomplexen sonst so ähnlichen Chromkomplexe eindeutig einkernig gefunden wurden.

**Jena**, *Laboratorium für technische Chemie der Friedrich Schiller-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1939.



## Formiatokomplexe

Von H. BRINTZINGER, H. PLESSING u. W. RUDOLPH

Über Bariumformiatokomplexe zweiwertiger Zentralionen berichteten W. LOSSEN und G. VOSS<sup>1)</sup>, die aus Lösungen von Bariumformiat und Kupferformiat bzw. Zinkformiat, Kobaltformiat, Nickelformiat, Kadmiumformiat folgende Verbindungen als kristallisierte Bodenkörper erhielten:  $\text{Ba}_2[\text{Cu}(\text{HCOO})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}_2[\text{Zn}(\text{HCOO})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}_2[\text{Co}(\text{HCOO})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}_2[\text{Ni}(\text{HCOO})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}[\text{Cd}(\text{HCOO})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die dreiwertigen Zentralionen Eisen und Chrom bilden je nach den Versuchsbedingungen Verbindungen mit komplexem Kation oder solche mit komplexem Anion, z. B.  $[\text{Fe}_3(\text{HCOO})_6(\text{OH})_2] \text{HCOO}$  oder  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{HCOO})_6]$ <sup>2)</sup>. Aluminiumion gibt mit Formiaten einen Bodenkörper mit der Summenformel  $\text{Al}(\text{HCOO})_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>3)</sup>.

Wir bestimmten mit Hilfe der Dialysenmethode die Gewichte einiger komplexer Formiatoionen im gelösten Zustand, um hieraus Rückschlüsse auf die Zusammensetzung dieser Ionen im Vergleich zur Zusammensetzung der Verbindungen im kristallisierten Zustand zu ziehen.

Zunächst wurden die Gewichte der Formiatokomplexe in 2 n-Ammoniumformiatlösungen ermittelt, welche in bezug auf die zu untersuchenden komplexen Ionen n/10 gehalten wurden. Die komplexen Formiate von Kobalt(II), Nickel, Zink, Kupfer(II), Kadmium, Chrom(III) und Aluminium wurden durch Auflösen der zur Gewinnung von n/10-Lösungen erforderlichen Mengen der Nitrate dieser Metalle in 2 n-Ammoniumformiatlösung erzeugt. Außerdem gelangten Lösungen zur Untersuchung, die durch Auflösen der

<sup>1)</sup> W. LOSSEN u. G. VOSS, Liebigs Ann. Chem. 266 (1891), 40. (Die von LOSSEN und VOSS dargestellten und beschriebenen Formiatokomplexe sind überraschenderweise weder in GMELIN's Handbuch der anorganischen Chemie noch in P. PASCAL's Traité de chimie minérale aufgenommen worden.)

<sup>2)</sup> R. F. WEINLAND u. H. REIHLEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 46 (1913), 3144.

<sup>3)</sup> R. F. WEINLAND u. A. STARK, Ber. dtsch. chem. Ges. 59 (1926), 471.

präparativ dargestellten Verbindungen  $[\text{Fe}_3(\text{HCOO})_6(\text{OH})_2]\text{HCOO}$  und  $[\text{Cr}_3(\text{HCOO})_6(\text{OH})_2](\text{HCOO})$  zu  $n/10$ -Lösungen in 2  $n$ -Ammoniumformiatlösungen gewonnen wurden. Die das Bezugsion  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$   $1/10$   $n$  enthaltende Lösung sowie die Außenflüssigkeit des Dialysators waren selbstverständlich ebenfalls 2  $n$  in bezug auf Ammoniumformiat. Durch die Anwendung der 2  $n$ -Ammoniumformiatlösung zur Erzeugung einer nur  $n/10$ -Komplexsalzlösung wird nicht nur die quantitative Bildung dieser Komplexverbindungen, sondern auch ein genügend großer Überschuß an Fremdelektrolyt in der Lösung sichergestellt, der erforderlich ist, damit die zu bestimmenden Komplexe elektrostatisch unabhängig von den ihnen zugehörigen entgegengesetzt geladenen Ionen diffundieren können.

Die übrigen Versuchsbedingungen waren Membran: Kuprophan, Qual. 23; Membranfläche:  $35 \text{ cm}^2$ ; Dialysatorinhalt:  $35 \text{ cm}^3$ ; Außenflüssigkeit:  $4500 \text{ cm}^3$ ; Temperatur:  $18^\circ \text{C}$  konstant.

Jedes komplexe Formiatoion wurde jeweils  $1/2$ , 1 und  $1 1/2$  Stunden, das Bezugsion  $1/2$  und 1 Stunde dialysiert. Die Bestimmung der Thio-sulfationenkonzentration in den Bezugslösungen erfolgte jodometrisch; die Konzentration der die Formiatokomplexe enthaltenden Lösungen an komplexen Ionen wurde durch die Bestimmung des Gehalts der Lösungen an dem das Zentralion bildenden Metall festgestellt. Die Bestimmung von Kobalt erfolgte jodometrisch nach L. MALAPRADE<sup>1)</sup>, Nickel und Kupfer wurden elektroanalytisch ermittelt, Zink und Aluminium wurden als Oxyde zur Wägung gebracht, Kadmium wurde nach R. BERG u. O. WURM<sup>2)</sup>, als kadmiumjodwasserstoffsäures Naphthochinolin  $(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N})_2\text{H}_2(\text{CdJ}_4)$  gefällt und nach der Cyanidmethode jodometrisch titriert, die den Eisen- bzw. Chromkomplex enthaltenden Lösungen wurden auf ihren Gehalt mit Hilfe des Zeiss'schen Stufenphotometers untersucht.

Die nach  $\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}$  gefundenen Dialysenkoeffizienten  $\lambda_{1/2}$ ,  $\lambda_1$  und  $\lambda_{1 1/2}$  waren praktisch konstant, woraus sich ergibt, daß die untersuchten komplexen Formiatoionen in der Lösung praktisch einheitlich vorlagen. Die so gefundenen Dialysenkoeffizienten der Formiatoionen und der Bezugsionen, sowie die aus diesen und dem Gewicht  $M_B$  des Bezugsions nach  $M_x = \left(\frac{\lambda_B}{\lambda_x}\right)^2 M_B$  sich errechnenden

<sup>1)</sup> L. MALAPRADE, Bull. Soc. chim. **47** (1930), 405.

<sup>2)</sup> R. BERG u. O. WURM, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927), 1664.



Ionengewichte  $M_x$  der Formiatoionen sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

In 2 n-HCOONH <sub>4</sub> -Lösung gelöstes Metallion	$\lambda_x$	$\lambda_B$	Ionengewicht	
			gef. $M_x$	berechnet für
Kobalt (II)	$0,1159 \pm 0,0081$	0,1993	331	$[\text{Co}(\text{HCOO})_6]^{4-}$ 329
Nickel	$0,2419 \pm 0,0006$	0,4083	320	$[\text{Ni}(\text{HCOO})_6]^{4-}$ 329
Zink	$0,2010 \pm 0,0023$	0,3542	349	$[\text{Zn}(\text{HCOO})_6]^{4-}$ 335
Kupfer (II)	$0,1209 \pm 0,0036$	0,1801	249	$[\text{Cu}(\text{HCOO})_4]^{2-}$ 244
Kadmium	$0,0677 \pm 0,0045$	0,1068	279	$[\text{Cd}(\text{HCOO})_4]^{2-}$ 292
Chrom (aus Nitrat)	$0,1465 \pm 0,0019$	0,2983	466	$[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{HCOO})_6]^{1+}$ 460
Chrom (gelöstes $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{HCOO})_6]\text{HCOO}$ )	$0,2052 \pm 0,0031$	0,4170	463	$[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{HCOO})_6]^{1+}$ 460
Eisen (III)	$0,1792 \pm 0,0029$	0,3647	464	$[\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{HCOO})_6]^{1+}$ 472
Aluminium	$0,1073 \pm 0,0058$	0,3041	900	

Die Ionengewichtsbestimmungen ergeben also, daß die komplexen Formiatoionen der Zentralionen Kobalt(II), Nickel, Zink, Kadmium, Chrom(III) und Eisen(III) im gelösten Zustand die gleiche Zusammensetzung haben wie im kristallisierten Zustand, daß aber Kupfer(II)-ion im gelösten Zustand einen Tetraformiatokomplex bildet, während die kristallisierte Verbindung nach LOSSEN und VOSS<sup>1)</sup> den Hexaformiatokupfer(II)-komplex enthält. Das Teilchengewicht des Aluminiumformiatokomplexes ist auffallend hoch, wir verzichteten auf eine Deutung der Zusammensetzung dieses Komplexes, die in diesem Falle nur spekulativen Charakter haben könnte. Beim Lösen von Chromsalzen in Ammoniumformiatlösung bildet sich unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen sofort das komplexe Kation  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{HCOO})_6]^{1+}$ .

Um festzustellen, ob sich bei höherer Formiationenkonzentration als 2 normal doch etwa ein Hexaformiatokupfer(II)-ion bilden kann, untersuchten wir noch den Kupferkomplex in 4 n- sowie in 5 n-Ammoniumformiatlösung. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten (vgl. Tabelle 2).

In der 4 n- sowie in der 5 n-Ammoniumformiatlösung ist also dasselbe Tetraformiatokupfer(II)-ion vorhanden wie in der 2 n-Ammoniumformiatlösung. Unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen,

<sup>1)</sup> W. LOSSEN u. G. VOSS, Liebigs Ann. Chem. 266 (1891), 40.

Tabelle 2

Kupfer (II)-ion n/10 in	$\lambda_x$	$\lambda_B$	Ionengewicht	
			gef. $M_x$	berechnet für
4 n-HCOONH <sub>4</sub> -Lösung	0,0821 ± 0,0043	0,1169	227	[Cu(HCOO) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> 244
5 n-HCOONH <sub>4</sub> -Lösung	0,0810 ± 0,0033	0,1168	233	[Cu(HCOO) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> 244

also selbst bei einem Verhältnis von Kupfer(II)-ion zu Formation wie 1:50, ist in der Lösung nur das Tetraformiatokupfer(II)-ion nachweisbar.

Es interessierte noch, ob die Formationen, ähnlich wie die Sulfat-, Oxalat- und andere Ionen in der Lage sind, zweischalige Komplexverbindungen zu bilden, oder ob sie sich ähnlich wie die meisten einwertigen Anionen verhalten, die keine zweischaligen Komplexe zu bilden vermögen, die Diffusion einschaliger komplexer Kationen also nicht beeinflussen.

Um dies festzustellen, wurden komplexe Kobalt(III)-kationen in 2 n-Ammoniumformiatlösung dialysiert, wiederum unter Benutzung von n/10-Thiosulfation als Bezugslösung. Wie das Beispiel: —  $\lambda$  von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]^{2+} = 0,1962$ ,  $\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 0,2680$ , woraus sich  $M_x = 210$  ergibt, während das Gewicht von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+} = 206$  ist — zeigt, sind die Formationen nicht imstande, zweischalige Komplexverbindungen zu bilden. Dieses Resultat war von vornherein sehr wahrscheinlich, da das Formation als einwertiges Anion mit einer nicht unbeträchtlichen Raumbeanspruchung von sich aus keine wesentliche Kraftwirkung auf andere, entgegengesetzt geladene Ionen auszuüben vermag. Die Bildung der oben angeführten komplexen Ionen kommt dagegen durch das Energiegefälle folgender Reaktionen zustande:



**Jena**, Laboratorium für technische Chemie der Friedrich Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1939.



## Über die Kristallstrukturen der Rubidium- und Cäsiumsesequioxyde

Von ALFRED HELMS<sup>1)</sup> und WILHELM KLEMM

Über die Oxyde der Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium findet man zwar in allen Lehrbüchern die Angabe, daß außer den Peroxyden ( $\text{Me}_2\text{O}_2$ ) und Dioxyden ( $\text{MeO}_2$ , früher als Tetroxyde bezeichnet) noch Zwischenverbindungen der Formel  $\text{Me}_2\text{O}_3$  (Sesquioxyde, früher als Trioxyde bezeichnet) bestehen. Jedoch sind die experimentellen Unterlagen, durch die die Existenz dieser Sesquioxyde gestützt werden, noch ziemlich unsicher. Für ihre Existenz spricht einmal die dunkle Farbe, die die Präparate dieser Zusammensetzung im Gegensatz zu der viel helleren Farbe der Per- und Dioxyde besitzen. Zum anderen liegen  $\text{O}_2$ -Dissoziationsdruckmessungen vor<sup>2)</sup>; da diese jedoch im wesentlichen an Schmelzen, nicht über festen Bodenkörpern gewonnen sind, können sie nicht als unbedingt überzeugend gelten. Es erschien daher nicht überflüssig, auf röntgenographischem Wege die Existenz dieser Verbindungen noch einmal nachzuprüfen.

### I. Die Herstellung und Analyse der Präparate

Zur Darstellung ließ man in einer geschlossenen Apparatur auf Proben der Monoxyde, die sich in einem Aluminium-(K) bzw. Silber-Schiffchen (Rb, Cs) befanden, Sauerstoff unter geringem Druck einwirken. Dabei erhitze man die Präparate auf etwa  $200^\circ$  und ließ den Sauerstoff in kleinen, abgemessenen Anteilen in die Apparatur, so daß man in jedem Augenblick wußte, wie die Zusammensetzung der Präparate war. Dabei mußte nach Möglichkeit vermieden werden, daß die Präparate zum Schmelzen kamen, denn die erstarrten Schmelzkuchen nahmen praktisch keinen Sauerstoff mehr auf; außerdem war dann das für die weitere Untersuchung erforderliche Pulvern der Substanz unbequem.

Leider glückte dieses bisher nur beim Kalium. Hier ließ sich ohne besondere Vorsichtsmaßregeln die Sauerstoffanlagerung bis zum

<sup>1)</sup> D 86.

<sup>2)</sup> M. CENTNERSWER u. M. BLUMENTHAL, Bl. Acad. Polon. A 1933, 305.

$\text{KO}_2$  durchführen, ohne daß Schmelzen auftrat. Infolgedessen konnte hier eine Reihe von Präparaten zwischen den Zusammensetzungen  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{KO}_2$  untersucht werden.

Anders lagen die Verhältnisse beim Rubidium und Cäsium. Hier gelang es zwar bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ( $\sim 150^\circ$ ), geringe Mengen Sauerstoff anzulagern, ohne daß Schmelzen eintrat. Es hörte hier jedoch schon lange, bevor die Zusammensetzung  $\text{Me}_2\text{O}_2$  erreicht war, die Absorption praktisch auf. Sie setzte erst wieder ein, wenn man höher ( $\sim 200^\circ$ ) erhitzte, erfolgte aber dann mit so großer Wärmeentwicklung (lokales Aufglühen, das sich durch die Masse durchfraß), daß die ganze Masse schmolz. Die Schmelze nahm dabei nur etwa bis zur Zusammensetzung  $\text{MeO}_{1,4}$  bis  $\text{MeO}_{1,5}$  Sauerstoff auf; auch der erstarrte Schmelzkuchen reagierte nicht mehr mit Sauerstoff bei Temperaturen unterhalb seines Schmelzpunktes. Die Darstellung von  $\text{RbO}_2$  und  $\text{CsO}_2$  ist daher bei unseren Versuchen — in Übereinstimmung mit Literaturangaben<sup>1)</sup> — nicht möglich gewesen.

Bei den Kaliumverbindungen konnten die gesinterten, ziemlich festen Produkte in der mit Stickstoff durchströmten Apparatur mit einem Glasstab verhältnismäßig leicht gepulvert werden. Bei den Rubidium- und Cäsiumoxyden war es dagegen sehr mühsam, von den erstarrten Schmelzkuchen unter Beachtung der gebotenen Vorsichtsmaßregeln so viel Pulver abzuschaben, wie man für die röntgenographische und magnetische Untersuchung sowie für die Analyse brauchte.

Für die Analyse beschränkte man sich hier auf die Titration des bei der Auflösung der Präparate in Wasser entstandenen Hydroxyds. Die Ergebnisse stimmten, soweit ein Vergleich bei einwandfrei verlaufener  $\text{O}_2$ -Absorption möglich war, mit dem Gehalt an Sauerstoff überein, der sich aus der absorbierten Menge berechnete.

## II. Röntgenographische Prüfung der gebildeten Produkte

Die röntgenographische Untersuchung der aus Kaliumoxyd entstandenen Produkte ergab im wesentlichen nur die Diagramme von  $\text{K}_2\text{O}_2$  und  $\text{KO}_2$ . Danach ist bei unseren Versuchen ein Sesquioxid nicht entstanden. Es stimmt dies damit überein, daß die erhaltenen Präparate hellgelb gefärbt waren. Es ist ferner im Einklang mit Untersuchungen von S. T. RAICHSTEIN und I. A. KASARNOWSKI<sup>2)</sup>, die beim thermischen Abbau von  $\text{KO}_2$  kein Anzeichen

<sup>1)</sup> E. RENGAGE, Ann. chim. Phys. [8] 2 (1907), 416.

<sup>2)</sup> S. T. RAICHSTEIN u. I. A. KASARNOWSKI, J. physic. Chem. [russ.] 11 (1938), 743.



für die Existenz eines Oxydes der Zusammensetzung  $K_2O_3$  erhielten<sup>1)</sup>. Wir halten jedoch diese Frage für noch nicht ganz endgültig entschieden, da es immerhin denkbar wäre, daß die Bildungsgeschwindigkeit eines eventuell existierenden  $K_2O_3$  so gering ist, daß es sich aus  $K_2O_2$  und  $KO_2$  erst bei höheren Temperaturen bilden würde. Wir werden diese Frage später noch genauer untersuchen.

Im Gegensatz zu dem Befund beim Kalium gab jedoch beim Rubidium und Cäsium schon die dunkle Farbe der Präparate, deren Sauerstoffgehalt oberhalb von  $Me_2O_2$  lag, einen Hinweis darauf, daß sich eine Zwischenverbindung gebildet hatte. Dem entsprach auch, daß sich hier neben dem Diagramm von  $Rb_2O_2$  und  $Cs_2O_2$  ein neues Röntgendiagramm fand, das ganz anders war als das des  $RbO_2$  bzw.  $CsO_2$ . Demnach existiert hier eine Zwischenverbindung. Über die Zusammensetzung dieser Verbindung konnte man nach diesen Versuchen jedoch noch keine endgültige Aussage machen. Die spätere röntgenographische Untersuchung läßt zusammen mit den Literaturangaben aber keinen Zweifel daran, daß es sich um die Sesquioxyde handelt.

Bei der Prüfung der DEBYE-SCHERRER-Diagramme ergab sich mit Hilfe der HULL-DAVEY-Kurven, daß sie sich kubisch indizieren ließen (vgl. Tabelle 1). Es erschien daher aussichtsreich, eine Aufklärung der Kristallstruktur durchzuführen.

### III. Die Kristallstruktur von Rubidiums sesquioxyd

#### A. Allgemeine Vorbemerkungen

Während man sich früher über den Aufbau der höheren Alkali-oxyde kein klares Bild machen konnte, hat sich die Situation in letzter Zeit wesentlich geändert. Durch L. PAULING ist bekanntlich die Vermutung geäußert worden, daß neben den schon bekannten  $O_2^{2-}$ -Ionen auch  $O_2^{1-}$ -Ionen beim Aufbau dieser Oxyde eine wesentliche Rolle spielen. Diese Annahme hat sich, wie eine Reihe von Untersuchungen gezeigt hat, bei den Dioxyden als richtig erwiesen<sup>2)</sup>. Es war daher von vornherein anzunehmen, daß die  $O_2^{1-}$ -Ionen auch beim Aufbau der Zwischenoxyde eine wesentliche Rolle

<sup>1)</sup> Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von M. CENTNERSZWER u. M. BLUMENTHAL (Bl. Acad. Polon. A 1933, 305).

<sup>2)</sup> E. W. NEUMANN, J. chem. Physics 2 (1934), 31; W. KLEMM u. H. SODOMANN, Z. anorg. allg. Chem. 225 (1935), 273; W. KASSATOTSCHKIN u. W. KOTOW, J. chem. Physics 4 (1936), 458; A. HELMS u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939), 97.

spielen würden. Denkt man sich die Sesquioxyde als aus  $\text{Me}^{1+}$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ - und  $\text{O}_2^{1-}$ -Ionen aufgebaut, so kommt man zu dem Ergebnis, daß diese Verbindungen aus vier  $\text{Me}^{1+}$ -Ionen, einem  $\text{O}_2^{2-}$ - und zwei  $\text{O}_2^{1-}$ -Ionen aufgebaut sind, d. h. der Formel  $\text{Rb}_4\text{O}_6$  entsprechen.

1. Das magnetische Verhalten. War diese Annahme richtig, so müßte sich dies zunächst im magnetischen Verhalten ausdrücken. Wir haben zwei Rubidiumpräparate magnetisch untersucht, deren Zusammensetzung  $\text{RbO}_{1,38}$  und  $\text{RbO}_{1,42}$  war. Das Präparat  $\text{RbO}_{1,38}$  z. B. ergab bei Zimmertemperatur, auf die angegebene Formel berechnet, einen  $\chi_{\text{Mol}}$ -Wert von  $+550 \cdot 10^{-6}$  (korrigiert für Diamagnetismus). Unter der obigen Annahme kann man aber auf Grund der früher für das  $\text{O}_2^{1-}$ -Ion berechneten Ionensuszeptibilität ( $+1530 \cdot 10^{-6}$ ) einen Wert von  $+580 \cdot 10^{-6}$  berechnen. Magnetisch stimmt demnach die Annahme, daß  $\text{O}_2^{1-}$ - neben  $\text{O}_2^{2-}$ -Ionen vorliegen, sehr befriedigend. Ganz ähnliche Zahlen erhielt man für das Präparat  $\text{RbO}_{1,42}$ .

2. Die formelmäßige Zusammensetzung. Mit Hilfe der röntgenographischen Daten kann man auch die Frage leicht entscheiden, ob dem mittleren Oxyd wirklich die Formel  $\text{Rb}_4\text{O}_6$  zukommt oder eine davon abweichende. Wir haben selbst auf Grund der Tatsache, daß bei unseren Versuchen die Absorption halt machte, ehe die Zusammensetzung  $\text{RbO}_{1,5}$  erreicht war, mit der Möglichkeit gerechnet, daß es sich um eine andere Zusammensetzung, etwa  $\text{Rb}_3\text{O}_4$  ( $=\text{RbO}_{1,33}$ ), handeln könnte. Die aus dem Röntgendiagramm (vgl. Tabelle 1) folgende Gitterkonstante der Rubidiumverbindung ist nun  $a = 9,30 \text{ \AA}$ ; daraus folgt für die Größe der Elementarzelle  $804 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ . Andererseits ergibt sich mit der von E. RENGADE<sup>1)</sup> bestimmten Dichte  $d = 3,53$  für die Verbindung  $\text{Rb}_4\text{O}_6$  ein Molekularvolumen von  $124,2 \text{ cm}^3$ , d. h. für eine  $\text{Rb}_4\text{O}_6$ -Gruppe eine Raumbeanspruchung von  $205 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ . Demnach sind 3,92 ( $\sim 4$ ) Moleküle in der Elementarzelle. Diese Zahl ist sehr wahrscheinlich.

Für eine Verbindung  $\text{Rb}_3\text{O}_4$  hätte man mit praktisch derselben Dichte zu rechnen, da die Dichte von  $\text{Rb}_2\text{O}_2$  (3,65) nur sehr wenig von 3,53 verschieden ist. Demnach wäre das Molekularvolumen von  $\text{Rb}_3\text{O}_4$   $91 \text{ cm}^3$ , die Raumbeanspruchung einer  $\text{Rb}_3\text{O}_4$ -Gruppe also  $150 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ . Mithin müßten in der Elementarzelle 5,4 Moleküle vorhanden sein, was ganz unwahrscheinlich ist.

Die entsprechende Rechnung für die Cäsiumverbindung ergibt  $a = 9,86 \text{ \AA}$  und  $a^3 = 959 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ . Das Molekularvolumen von

<sup>1)</sup> E. RENGADE, Ann. chim. Phys. [8] 11, 1907.



Tabelle 1

Indizes	Rb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Cs <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	sin <sup>2</sup> $\vartheta$ <sub>gef.</sub>	sin <sup>2</sup> $\vartheta$ <sub>ber.</sub>	sin <sup>2</sup> $\vartheta$ <sub>gef.</sub>	sin <sup>2</sup> $\vartheta$ <sub>ber.</sub>
1 1 2	0,0411	0,0411	0,0365	0,0366
0 2 2	0,0547	0,0548	0,0488	0,0486
0 1 3	0,0686	0,0685	0,0609	0,0609
1 2 3	0,0959	0,0959	0,0855	0,0854
0 0 4	0,1096	0,1096	0,0975	0,0975
2 3 3	0,1506	0,1507	0,1341	0,1344
2 2 4	0,1644	0,1644	0,1462	0,1462
1 3 4	0,1782	0,1781	0,1584	0,1583
0 1 5				
1 2 5	0,2046	0,2045	0,1827	0,1828
1 1 6	0,2592	0,2591	0,2313	0,2315
2 3 5				
0 2 6	0,2726	0,2727	0,2433	0,2437
1 4 5	0,2864	0,2864	0,2561	0,2559
1 3 6	0,3135	0,3137	0,2806	0,2803
4 4 4	0,3273	0,3272	0,2925	0,2925
0 1 7	0,3409	0,3404	0,3048	0,3044
0 5 5				
3 4 5	0,3681	0,3683	0,3296	0,3292
2 5 5				
3 3 6	0,3820	0,3818	0,3413	0,3414
1 2 7				
2 4 6	0,3955	0,3954	0,3533	0,3534
0 3 7	0,5042	0,5045	0,4506	0,4509
1 3 8				
0 5 7				
3 4 7				

Cs<sub>4</sub>O<sub>8</sub> ( $d = 4,25$ ) ist  $147,6 \text{ cm}^3$ , die Raumbeanspruchung einer Cs<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Gruppe mithin  $244 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ . Dementsprechend sind in der Elementarzelle 3,93 ( $\sim 4$ ) Moleküle vorhanden. Für die Zusammensetzung Cs<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wäre etwa eine Dichte von 4,3 anzunehmen, d. h. ein Molekularvolumen von  $107 \text{ cm}^3$ , also eine Raumbeanspruchung der Cs<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Gruppe von  $177 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ , d. h. 5,4 Moleküle in der Elementarzelle. Auch hier sind also die röntgenographischen Daten mit der Formel Cs<sub>4</sub>O<sub>8</sub> sehr gut, mit der Formel Cs<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dagegen nicht vereinbar.

3. Zur Farbe der Verbindungen. Es darf an dieser Stelle noch bemerkt werden, daß die nach dem Vorhergehenden bei diesen Verbindungen anzunehmende gleichzeitige Anwesenheit von O<sub>2</sub><sup>2-</sup>- und O<sub>2</sub><sup>1-</sup>-Ionen im Gitter auf das beste damit übereinstimmt, daß diese beiden Sesquioxyde tief gefärbt sind; denn es ist eine allgemeine Erfahrungstatsache, daß die gleichzeitige Anwesenheit zweier Ladungsstufen eines Atoms in einer Verbindung zu Stoffen mit starker Lichtabsorption führt.

4. Die gittergeometrische Äquivalenz der  $\text{O}_2^{2-}$ - und der  $\text{O}_2^{1-}$ -Gruppe. Für die weiteren Betrachtungen von  $\text{Rb}_4\text{O}_6$  und  $\text{Cs}_4\text{O}_6$  ist es nun noch wichtig, sich über die Dimensionen der  $\text{O}_2^{2-}$ - und der  $\text{O}_2^{1-}$ -Gruppe Klarheit zu verschaffen. Die Radien der  $\text{O}_2^{1-}$ -Gruppe haben wir früher bestimmt<sup>1)</sup>. Legt man ein Rotationsellipsoid zugrunde, so ist die kleine Achse  $r_1 = 1,51 \text{ \AA}$ , die große  $r_2 = 2,02 \text{ \AA}$ . Ein Rubidiumion, das in Richtung der großen Achse angelagert würde, hätte demnach bei der Koordinationszahl 6 vom Mittelpunkt des Ellipsoids den Abstand  $2,02 + 1,49 = 3,51 \text{ \AA}$ , in Richtung der kleinen Achse entsprechend  $1,51 + 1,49 = 3,00 \text{ \AA}$ .

Für das  $\text{O}_2^{2-}$ -Ion haben wir früher aus den für  $\text{SrO}_2$  und  $\text{BaO}_2$  gefundenen Daten die „univalenten“ Radien  $r_1 = 1,67 \text{ \AA}$  und  $r_2 = 2,56 \text{ \AA}$  für das Rotationsellipsoid ausgerechnet. Danach ist das  $\text{O}_2^{2-}$ -Ion wesentlich größer als das  $\text{O}_2^{1-}$ -Ion. Durch den Einfluß der doppelten Ladung wird dieser Unterschied jedoch im Gitter wieder wettgemacht; rechnet man sich nämlich nach ZACHARIASEN die Abstände eines  $\text{Rb}^+$ -Ions vom Mittelpunkt des  $\text{O}_2^{2-}$ -Rotationsellipsoids aus, so erhält man in Richtung der großen Achse  $3,69 \text{ \AA}$ , in Richtung der kleinen  $2,87 \text{ \AA}$ . Diese Abstände sind von den Werten für das  $\text{O}_2^{1-}$ -Ion so wenig verschieden, daß anzunehmen ist, daß das Gitter gegen den Unterschied unempfindlich ist. Man wird mit anderen Worten die  $\text{O}_2^{1-}$ - und  $\text{O}_2^{2-}$ -Ionen im Gitter als äquivalent betrachten dürfen.

Damit würde es sich im vorliegenden Fall darum handeln, eine Struktur der allgemeinen Form  $A_4B_3$  zu ermitteln, wobei  $A$  ein Alkalimetallion,  $B$  eine  $\text{O}_2$ -Gruppe darstellt.

#### B. Die Strukturermittlung

1. Die Raumgruppe. In Tabelle 2 sind die auf Grund der DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen gefundenen Reflexe und ihre Intensitäten für  $\text{Rb}_4\text{O}_6$  verzeichnet. Aus ihr ergibt sich zuerst einmal, daß Reflexe mit  $h + k + l = 2n + 1$  fehlen. Demnach liegt ein innenzentriertes Gitter vor.

Da die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle  $= 4$  ist, sind in der Elementarzelle  $4 \cdot 4 = 16 \text{ Rb}^+$ - und  $4 \cdot 3 = 12 \text{ O}_2$ -Teilchen unterzubringen. Mithin kommen in erster Linie solche innenzentrierte Raumgruppen in Betracht, die sowohl eine 12 zählige wie eine 16 zählige Punktlage enthalten. Nach den Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen kommen demnach folgende Raumgruppen in Frage:  $T_h^5$ ,  $T_d^6$ ,  $O_h^5$ ,  $O_h^6$ ,  $O_h^9$ .

<sup>1)</sup> A. HELMS u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939), 97.



Tabelle 2

Intensitätsberechnung für  $\text{Rb}_2\text{O}_3$  mit  $x = 1/18$  und  $x = 1/19$  und Fälle A und B

Indizes	Int. <sub>gef.</sub>	Int. <sub>ber.</sub> mit $x = 1/18$		Int. <sub>ber.</sub> mit $x = 1/19$	
		A	B	A	B
112	s	10,2	55,2	9,7	53,4
022	m	28,4	28,4	32,4	32,4
013	sst	59,7	30,7	58,4	29,5
222	—	—	—	—	—
123	st	35,1	25,6	32,9	23,4
004	ss	3,2	3,2	4,6	4,6
114	—	—	—	—	—
033	—	—	—	—	—
024	—	2,4	2,4	2,4	2,4
233	ms <sup>+</sup>	11,8	16,5	13,5	17,6
224	ms <sup>—</sup>	8,6	8,7	7,7	7,7
134	—	—	—	—	—
015	sst	32,4	32,5	32,0	30,9
125	ms	7,8	15,3	8,6	16,7
044	—	0,3	0,3	0,4	0,4
334	—	1,3	0,4	2,2	1,1
035	—	—	—	—	—
244	—	—	—	—	—
006	—	—	—	—	—
116	s	6,8	6,1	6,0	5,7
235	—	—	—	—	—
026	s <sup>—</sup>	4,3	4,3	3,2	3,2
145	s <sup>+</sup>	9,4	9,4	9,0	9,4
226	—	—	—	—	—
136	ss	4,5	5,2	4,3	4,8
444	ss	4,9	4,9	4,4	4,4
345	—	—	—	—	—
017	ss <sup>—</sup>	2,0	0,9	3,5	1,9
055	—	—	—	—	—
046	—	—	—	—	—
255	—	—	—	—	—
336	ms	7,9	6,8	8,8	8,4
127	—	—	—	—	—
246	ms <sup>—</sup>	7,6	7,6	7,5	7,5
037	ss <sup>—</sup>	2,4	3,1	2,3	2,3
138	—	—	—	—	—
057	ms <sup>+</sup>	8,9	11,1	8,3	10,2
347	—	—	—	—	—

Zu einer Orientierung über die Raumgruppen, die dem vorliegenden Gitter zugrunde liegen, beschränkte man sich im wesentlichen auf eine Diskussion des von den Kationen herrührenden Strukturanteils, da dieser den weitaus größten Anteil der Intensität liefert. Betrachtet man die angegebenen Raumgruppen nach ihren 16zähligen Lagen, so lassen sie sich in drei Gruppen zusammenfassen, in denen jeweils die 16zähligen, d. h. die Kationen-Lagen, die gleichen sind, nämlich: a)  $O_8$ , b)  $O_h^9$ ,  $O_5$ ,  $T_h^5$ , c)  $T_d^6$ .

a) In der  $O_8$ -Gruppe müßten die Linien 013 und 035 denselben Strukturfaktor besitzen. Auch unter Berücksichtigung der für beide Linien unterschiedlichen sonstigen Faktoren müßten beide entweder auftreten oder nicht auftreten. Tatsächlich ist aber die Linie 013 bei unseren Aufnahmen sehr stark, 035 fehlt jedoch ganz. Somit scheidet diese Gruppe aus.

b) Auch die Raumgruppen  $O_h^9$ ,  $O_5$ ,  $T_h^5$  führen zu Widersprüchen mit dem Erfahrungsbild. Eine Diskussion unter Variierung des Parameters  $x$  von  $1/4$ — $1/19$  zeigte, daß immer nicht vorhandene Linien bzw. sehr schwache Linien zu finden sind, für die die Berechnung eine größere Intensität liefert als solche, die im Diagramm auftreten bzw. sogar stark sind. Auch eine überschlagsmäßige Berücksichtigung des vom Sauerstoff herrührenden Anteils des Strukturfaktors ändert an diesen Diskrepanzen nichts. Bemerkenswert ist ferner, daß in diesen Gruppen für die 16zählige Lage außer den für jedes innenzentrierte Gitter gültigen Auslöschungsgesetzen weitere charakteristische Auslöschungen nicht auftreten. Das untersuchte Gitter zeigt aber noch spezifische Auslöschungen.

c) Dagegen sind die gefundenen Auslöschungsgesetze in vollem Einklang mit den für die Raumgruppen  $T_d^6$  geforderten. Diese Raumgruppe liegt nach K. MEISEL<sup>1)</sup> auch beim  $Th_3P_4$  vor.

2. Die Intensitätsdiskussion. Für die 12zähligen Punktlagen dieser Raumgruppe, d. h. für die  $O_2$ -Gruppen, kommen noch zwei voneinander verschiedene Lagen in Frage:

$$\begin{array}{l} \text{A. } \frac{3}{8} 0 \frac{1}{4}, \quad \frac{1}{4} \frac{3}{8} 0, \quad 0 \frac{1}{4} \frac{3}{8}, \quad \frac{1}{8} 0 \frac{3}{4}, \quad \frac{3}{4} \frac{1}{8} 0, \quad 0 \frac{3}{4} \frac{1}{8}, \\ \quad \frac{7}{8} \frac{1}{2} \frac{3}{4}, \quad \frac{3}{4} \frac{7}{8} \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{7}{8}, \quad \frac{5}{8} \frac{1}{2} \frac{1}{4}, \quad \frac{1}{4} \frac{5}{8} \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{5}{8}. \\ \text{B. } \frac{7}{8} 0 \frac{1}{4}, \quad \frac{1}{4} \frac{7}{8} 0, \quad 0 \frac{1}{4} \frac{7}{8}, \quad \frac{5}{8} 0 \frac{3}{4}, \quad \frac{3}{4} \frac{5}{8} 0, \quad 0 \frac{3}{4} \frac{5}{8}, \\ \quad \frac{3}{8} \frac{1}{2} \frac{3}{4}, \quad \frac{3}{4} \frac{3}{8} \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{3}{8}, \quad \frac{1}{8} \frac{1}{2} \frac{1}{4}, \quad \frac{1}{4} \frac{1}{8} \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{8}. \end{array}$$

Für die 16zählige Lage, d. h. für die  $Rb^+$ -Ionen, gibt es nur eine Möglichkeit, die aber mit einem Parameter  $x$  behaftet ist:

$x$	$x$	$x$	$\frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{2} - x$	$\bar{x}$
$x + \frac{1}{4}$	$x + \frac{1}{4}$	$x + \frac{1}{4}$	$\frac{3}{4} + x$	$\frac{1}{4} - x$	$\frac{3}{4} - x$
$x + \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}$	$x$	$\bar{x}$	$\frac{1}{2} - x$
$x + \frac{3}{4}$	$x + \frac{3}{4}$	$x + \frac{3}{4}$	$\frac{1}{4} + x$	$\frac{3}{4} - x$	$\frac{1}{4} - x$
$\bar{x}$	$\frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{2} - x$	$\frac{1}{2} - x$	$\bar{x}$	$\frac{1}{2} + x$
$\frac{3}{4} - x$	$\frac{3}{4} + x$	$\frac{1}{4} - x$	$\frac{1}{4} - x$	$\frac{3}{4} - x$	$\frac{3}{4} + x$
$\frac{1}{2} - x$	$x$	$\bar{x}$	$\bar{x}$	$\frac{1}{2} - x$	$x$
$\frac{1}{4} - x$	$\frac{1}{4} + x$	$\frac{3}{4} - x$	$\frac{3}{4} - x$	$\frac{1}{4} - x$	$\frac{1}{4} + x$

<sup>1)</sup> K. MEISEL, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 300.



Die Intensitätsdiskussion mußte entscheiden, ob es mit irgendeinem  $x$ -Wert und einer der beiden Lagen  $A$  oder  $B$  möglich war, den experimentell gefundenen Verlauf der Intensitäten<sup>1)</sup> widerspruchsfrei zu berechnen. Es ist nicht möglich, hier alle Phasen dieser Berechnung im einzelnen darzulegen; es muß vielmehr genügen, das Wesentliche hervorzuheben.

a) Angenäherte Berechnung von  $x$ . Man ging zunächst so vor, daß man es vernachlässigte, daß die  $O_2$ -Gruppen in Wirklichkeit aus zwei Atomen bestehen; man rechnete vielmehr so, als ob die beiden Atome der  $O_2$ -Gruppe im Mittelpunkt des Ellipsoids vereinigt wären. Man erhielt wegen dieser Vernachlässigung zwar noch keine vollständige Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Intensitäten; es ließ sich aber bereits erkennen, daß der Parameter  $x$  etwa  $1/18$  betragen würde. Diese Feststellung war sehr wichtig, weil dieser Parameterwert  $x = 1/18$  einen wesentlichen Unterschied von den von K. MEISEL beim Thoriumphosphid gefundenen Wert von  $x = 1/12$  darstellt. Bei einem Werte  $x = 1/12$  wäre nämlich jedes  $O_2$ -Teilchen von 8  $Rb^+$ -Ionen in gleichem Abstand umgeben. Für  $x = 1/18$  dagegen befinden sich 4  $Rb^+$ -Ionen erheblich näher am Mittelpunkt des  $O_2$ -Ellipsoides als die vier anderen, es steht somit für das  $O_2$ -Teilchen ein gestreckter, nicht kugelförmiger Raum zur Verfügung.

b) Die Lage der Sauerstoffatome. Damit ist die Lage der großen Achse des  $O_2$ -Rotationsellipsoides festgelegt, und man kann jetzt dazu übergehen, für die Intensitätsberechnung die beiden Sauerstoffteilchen der  $O_2$ -Gruppe auf ihre wirklichen Plätze zu lokalisieren. Es zeigt sich dabei, daß die großen Achsen der Rotationsellipsoide einer Kante der Elementarzelle parallel verlaufen. Je vier der 12  $O_2$ -Gruppen haben eine große Achse, die einer Kante parallel verläuft, so daß keine Richtung des Würfels bevorzugt ist. Der Abstand der beiden O-Atome (der Parameter  $y$ ) braucht nicht bestimmt zu werden, da er sowohl für die  $O_2^{1-}$ -Gruppe als auch für die  $O_2^{2-}$ -Gruppe bereits ermittelt worden ist. Dieser Abstand der beiden Sauerstoffatome ist zu ungefähr 1,3 Å anzusetzen; für  $a = 9,30$  Å ist also  $y$  gleich 0,07. Damit erhält man folgende Lagen für die O-Atome:

<sup>1)</sup> Um ganz sicher zu gehen, wurden die Linien des  $Rb_2O_3$ -DEBYE-SCHERRER-Diagramms auch ausphotometriert. Es stellte sich dabei heraus, daß die visuell geschätzten und die photometrisch bestimmten Intensitäten in ihren Abstufungen vollkommen parallel verliefen. — Für die Möglichkeit zur Benutzung eines Photometers sind wir Herrn Prof. HERTEL zu Dank verpflichtet.

$\frac{3}{8} + y, 0, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{8} + y, 0$	$0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8} + y$
$\frac{3}{8} - y, 0, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{8} - y, 0$	$0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8} - y$
$\frac{1}{8} + y, 0, \frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{8} + y, 0$	$0, \frac{3}{4}, \frac{1}{8} + y$
$\frac{1}{8} - y, 0, \frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{8} - y, 0$	$0, \frac{3}{4}, \frac{1}{8} - y$
$\frac{7}{8} + y, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}, \frac{7}{8} + y, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{7}{8} + y$
$\frac{7}{8} - y, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}, \frac{7}{8} - y, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{7}{8} - y$
$\frac{5}{8} + y, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, \frac{5}{8} + y, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{5}{8} + y$
$\frac{5}{8} - y, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, \frac{5}{8} - y, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{5}{8} - y$

c) Die endgültige Intensitätsdiskussion. Mit dieser Festlegung der Lagen der O-Atome konnte jetzt die endgültige Bestimmung des  $x$ -Parameters durchgeführt werden sowie die Entscheidung, ob die Lage *A* oder *B* für die  $O_2$ -Gruppen die richtige war. Eine Übersicht über die hier erhaltenen Intensitätsberechnungen zeigt Tabelle 2, in der die berechneten Intensitätswerte mit  $x = \frac{1}{18}$  und  $x = \frac{1}{19}$  für die Lagen *A* und *B* angegeben sind. Die hier verzeichneten Intensitäten sind nach der Formel:

$$I \sim H \cdot P \cdot L \cdot |S|^2$$

berechnet. Dabei bedeuten  $H$  den Häufigkeitsfaktor,  $P$  den Polarisationsfaktor,  $L$  den Lorenzfaktor,  $S$  den Strukturfaktor.

Aufgeführt sind in der Tabelle von der Linie 1 1 2 bis 0 3 7 alle Indizes, die für ein innenzentriertes Gitter überhaupt zulässig sind. Am Schluß sind zwischen 0 3 7 und 0 5 7 eine Reihe von Indizes weggelassen, die keine deutlich erkennbaren Reflexe ergaben (starke Allgemeinschwärzung), um die Tabelle nicht allzusehr in die Länge zu ziehen.

Aus der Tabelle ist folgendes zu ersehen:

$\alpha$ ) Unterscheidung der Fälle *A* und *B*. Wesentlich verschiedene Intensitäten ergeben sich nur für die Anfangslinien. Die Abstufung in der berechneten Intensität der Linien 1 1 2, 0 2 2, 0 1 3, 1 2 3 ist sowohl für die  $x$ -Werte  $\frac{1}{18}$  sowie  $\frac{1}{19}$  für den Fall *A* mit der Erfahrung im besten Einklang, für den Fall *B* dagegen nicht. Es ist demnach der Fall *A* vorzuziehen.

Freilich ist diese Aussage nicht so sicher, wie es auf Grund der Tabelle 2 scheinen könnte, da der hier angewandte Ansatz für die Intensitätsberechnung noch verschiedene Einflüsse nicht berücksichtigt, so z. B. die Wärmebewegung und die Selbstabsorption der Materie. Berücksichtigt man diese letztere nach dem Ansatz von A. RUSTERHOLZ<sup>1)</sup>, so erhält man für die berechneten Intensitäten für die beiden Fälle *A* und *B* bei  $x = \frac{1}{18}$  die Werte der Tabelle 3. Aus dieser ergibt sich, daß durch diese Korrektur die ersten drei Linien für den Fall *B* zur Not mit dem Experiment als übereinstimmend angesehen

<sup>1)</sup> A. RUSTERHOLZ, Z. Physik 63 (1930), 1.



Tabelle 3

Indizes	Int <sub>gef.</sub>	Int <sub>ber.</sub> für Fall	
		A	B
1 1 2	s	2,4	9,9
0 2 2	m	10,8	10,8
0 1 3	sst	27,8	14,3
1 2 3	st	32,8	26,4

werden können, wenn sie auch hiernach viel schlechter stimmen als Fall A. Zu berücksichtigen ist jedoch, daß die Korrektur durch den Rusterholzfaktor offenbar zu stark ist; denn sowohl für den Fall A wie für den Fall B wird das Verhältnis der 0 1 3 - zur 1 2 3 - Linie falsch. Setzt man, um dem Rechnung zu tragen, den Rusterholzfaktor nicht mit seinem vollen Betrage ein, so würde das Intensitätsverhältnis der ersten drei Linien für den Fall B unvereinbar mit dem Befund, so daß der Fall B doch mit ziemlicher Sicherheit auszuschließen ist.

β) Einengung des Parameters  $x$ . Für den  $x$ -Wert lassen sich Werte  $> 1/18$  und  $< 1/19$  ohne weiteres ausscheiden. Der Wert  $x = 1/17$  kommt schon deshalb nicht in Frage, weil er für die Linie 0 0 4 einen wesentlich geringeren Intensitätswert ergibt als für die Linie 0 2 4, während in Wirklichkeit 0 0 4 noch deutlich zu erkennen ist, 0 2 4 dagegen nicht. Auch das Linientripel 3 4 5, 0 1 7, 0 5 5 dürfte für  $x = 1/17$  nicht mehr zu erkennen sein. Der Wert  $x = 1/20$  ist auszuschließen, weil dann die Linie 0 3 5 eine wesentlich größere Intensität besitzen müßte als 0 2 6. In Wirklichkeit ist aber 0 2 6 zu erkennen, 0 3 5 dagegen nicht.

Zu der Frage, ob  $x = 1/18$  oder  $x = 1/19$  zutreffender ist, ist folgendes zu sagen. Vergleicht man die Linien 2 3 3, 2 2 4 und 1 2 5, so zeigt sich, daß das Intensitätsverhältnis der Linien 2 2 4 zu 1 2 5 mit  $x = 1/18$  nicht ganz richtig herauskommt, denn danach müßte 2 2 4 etwas stärker sein als 1 2 5, während in Wirklichkeit 1 2 5 etwas stärker ist. Das Verhältnis kommt hier mit  $x = 1/19$  besser heraus. Auf der anderen Seite ergibt die Berechnung mit  $x = 1/19$  für die Linie 0 2 6 einen etwas zu geringen Intensitätswert; denn diese Linie ist im Diagramm mindestens ebenso stark wie die Linie 1 3 6, für die die Berechnung mit  $x = 1/19$  eine wesentlich größere Intensität erwarten ließe. Vor allem ist diese Linie wesentlich stärker als die drei koinzidierenden Linien 3 4 5, 0 1 7, 0 5 5, während sie für  $x = 1/19$  etwas schwächer sein sollte. Für die genannten Linien gibt wieder  $x = 1/18$  die Verhältnisse etwas besser wieder. Alles in allem wird man daher  $x$  zwischen  $1/18$  und  $1/19$  anzunehmen haben, etwa bei  $x = 2/37 = 0,054$ .

3. Ergebnis der Strukturbestimmung. Somit haben wir festzustellen:  $\text{Rb}_4\text{O}_6$  besitzt Anti- $\text{Th}_3\text{P}_4$ -Typ mit Atomlagen der  $\text{O}_2$ -Gruppen entsprechend dem Fall A (S. 208); der Wert des Parameters beträgt  $x = 0,054$ .

#### C. Ionenabstände im $\text{Rb}_4\text{O}_6$ -Gitter

Es bleibt noch zu prüfen, ob in dem so ermittelten Gitter die Ionenabstände richtig herauskommen. Nach S. 206 sollten Rubidiumionen, die in Richtung der Längsachse der  $\text{O}_2$ -Gruppe angelagert sind, von den Schwerpunkten der  $\text{O}_2^{2-}$ -Ionen einen Abstand von 3,69 Å besitzen, von denen der  $\text{O}_2^{1-}$ -Ion hingegen einen Abstand von 3,51 Å. Für Rubidiumionen, die in Richtung der kleinen Achse angelagert sind, gelten entsprechende Werte von 2,87 Å und 3,00 Å. Da doppelt soviel  $\text{O}_2^{1-}$ - als  $\text{O}_2^{2-}$ -Ionen vorhanden sind, sollten also die Abstände in den angegebenen Richtungen im Mittel 3,57 Å und 2,96 Å sein. Aus den angegebenen Gitterlagen ergeben sich zwei Sorten von Abständen der Rubidiumionen vom Mittelpunkt des  $\text{O}_2$ -Ellipsoides, nämlich  $r_1 = 3,54$  Å,  $r_2 = 2,95$  Å. Die Übereinstimmung mit den obigen Zahlen ist verblüffend gut.

Sie wird für  $r_1$  sogar noch etwas besser, wenn man berücksichtigt, daß die vier in weiterem Abstand befindlichen Rubidiumionen nicht genau in der Richtung der größten Längserstreckung des Ellipsoids liegen, sondern etwas seitlich davon; denn dies bedingt eine Verkleinerung des Abstandes. Für die anderen vier Rubidiumionen gibt die Rechnung die Verhältnisse annähernd richtig wieder, da diese vier in der Tat ziemlich genau in Richtung des kleinsten Durchmessers liegen.

Ein Bedenken könnte höchstens durch die Frage entstehen, ob für die Berechnung die Koordinationszahl 6 zugrunde gelegt werden darf, wie es hier geschehen ist, oder ob nicht mit der Koordinationszahl 8 zu rechnen ist. In der Tat ist jedes  $\text{O}_2$ -Teilchen von 8  $\text{Rb}^+$ -Ionen umgeben; andererseits beträgt die Koordinationszahl der  $\text{Rb}^+$ -Ionen 6. Die Erfahrung zeigt, daß im allgemeinen die Koordinationszahl des Kations stärker zur Geltung kommt als die des Anions, so daß hier die Koordinationszahl 6 einzusetzen wäre, wie es oben geschehen ist. Außerdem würden sich beim Übergang von der Koordinationszahl 6 zu 8 die Werte nur um 3%, beim Übergang zu der mittleren Zahl 7 also nur um etwa 1,5% ändern. Grundsätzlich würde das an der guten Übereinstimmung nichts ausmachen.

#### IV. Die Kristallstruktur von Cäsium-Sesquioxyd

Die Verhältnisse beim Cäsium-Sesquioxyd liegen denen bei der entsprechenden Rubidiumverbindung so ähnlich, daß eine Besprechung



Tabelle 4

Intensitätsberechnung für  $\text{Cs}_2\text{O}_3$  mit  $x = 1/18$  und  $x = 1/19$  und Fälle A und B

Indizes	Int <sub>gef.</sub>	Int <sub>ber.</sub> mit $x = 1/18$		Int <sub>ber.</sub> mit $x = 1/19$	
		A	B	A	B
1 1 2	s <sup>+</sup>	49,6	130,4	41,8	126,5
0 2 2	m	88,8	88,8	100,5	100,5
1 0 3	sst	141,5	87,5	137,0	84,2
2 2 2	—	—	—	—	—
1 2 3	st	83,5	66,0	69,0	53,3
0 0 4	sss	6,1	6,1	9,3	9,3
1 1 4	}	—	—	—	—
0 3 3					
0 2 4					
2 3 3	ms	31,9	36,6	35,0	40,1
2 2 4	s	23,5	23,5	20,9	20,9
1 3 4	}	92,5	91,9	84,6	82,5
0 1 5					
1 2 5	ms	29,1	43,9	41,1	61,0
0 4 4	—	0,5	0,5	0,8	0,8
3 3 4	}	3,3	1,6	5,8	3,4
0 3 5					
2 4 4					
0 0 6	}	—	—	—	—
1 1 6					
2 3 5					
0 2 6	ss	10,9	10,9	7,9	7,9
1 4 5	s <sup>+</sup>	24,2	24,7	25,0	25,6
2 2 6	}	9,7	11,0	10,2	11,2
1 3 6					
4 4 5					
3 4 5	}	11,5	11,5	11,7	11,7
0 1 7					
0 5 5					
0 4 6	—	—	—	—	—
2 5 5	}	20,6	19,4	22,6	20,9
3 3 6					
1 2 7					
2 4 6	ms <sup>—</sup>	20,1	20,1	19,9	19,9
0 3 7	ss	6,7	8,1	6,5	7,9
1 3 8	}	22,2	26,1	20,7	24,1
0 5 7					
3 4 7					

im einzelnen nicht erforderlich ist. Die Linien der DEBYE-SCHERRER-Diagramme vom  $\text{Cs}_2\text{O}_3$  waren jedoch diffuser als die der  $\text{Rb}_2\text{O}_3$ -Aufnahme. Es genüge hier, auf Tabelle 4 hinzuweisen, auf der die gefundenen Intensitäten mit den für die Parameterwerte  $x = 1/18$  und  $x = 1/19$  für die beiden Punktlagen A und B berechneten zusammengestellt sind. Auch hier erhält man die beste Übereinstimmung, wenn man die Atomlagen A sowie  $x = 0,054 (= 2/37)$  annimmt. Die Abstände der  $\text{Cs}^+$ -Ionen vom Mittelpunkt des  $\text{O}_2$ -Ellipsoids sind

3,74 Å und 3,12 Å, während die additive Berechnung in der früher angegebenen Weise 3,75 Å und 3,14 Å lieferte. Auch hier ist also die Übereinstimmung ausgezeichnet.

Die vorliegende Untersuchung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

### Zusammenfassung

1. Röntgenographisch konnte zwischen  $K_2O_2$  und  $KO_2$  bisher keine neue Phase gefunden werden; dagegen lassen sich beim Rubidium und Cäsium Peroxyde mittlerer Zusammensetzung durch eigene Röntgendiagramme eindeutig erkennen.
2. Das magnetische Verhalten zeigt, daß diese mittleren Oxyde neben  $O_2^{2-}$ - auch  $O_2^{1-}$ -Ionen enthalten.
3. Diese Zwischenoxyde kristallisieren kubisch innenzentriert.
4. Aus dem Vergleich der Gitterdimensionen mit den Dichten ergibt sich, das Sesquioxyde vorliegen. Die einfachste Formel dieser Sesquioxyde ist  $Rb_4(O_2)_3$ ; eine  $O_2$ -Gruppe ist doppelt negativ, die beiden anderen sind einfach negativ geladen.
5. Die Gitter der beiden Verbindungen konnten vollständig aufgeklärt werden; es liegt Anti- $Th_3P_4$ -Typ vor.
6. Die Abstände der Rubidium-Ionen und Cäsium-Ionen von dem Schwerpunkt der  $O_2$ -Gruppen lassen sich additiv aus den Ionenradien berechnen.

**Danzig-Langfuhr**, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juli 1939.



## Basische Phosphate zweiwertiger Metalle

### IV. Strontium-Hydroxylapatit<sup>1)</sup>

Von R. KLEMENT<sup>2)</sup>

Mit einer Abbildung im Text

Basische Phosphate des Strontiums von der Zusammensetzung  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ <sup>3)</sup> bzw.  $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ <sup>4)</sup> sind bereits früher beschrieben worden. Während die erste Verbindung als sicher existierend angenommen werden durfte, da dieser Verbindungstyp als Hydroxylapatit auch bei Kalzium und Barium aufgefunden wurde, ist das Vorhandensein der zweiten Verbindung aus allgemeinen Anschauungen<sup>5)</sup> sowie aus der Tatsache, daß derselbe Verbindungstyp weder bei Kalzium noch bei Barium<sup>6)</sup> gefunden werden konnte, unwahrscheinlich (näheres vgl. S. 218). Die Versuche, die sich mit der Bildung der basischen Phosphate des Strontiums und mit ihren Eigenschaften beschäftigen, werden im folgenden mitgeteilt.

#### I. Hydrolyse von sekundärem Strontiumphosphat

Die Hydrolyseversuche wurden mit sekundärem Strontiumphosphat durchgeführt, das in reiner Form gut darstellbar ist<sup>7)</sup>. Je 0,03 Mol dieses Salzes wurden unter verschiedenen Bedingungen mit je 300 cm<sup>3</sup> verschiedener Lösungen der Hydrolyse unterworfen.

a) Die Hydrolyse mit **Wasser** wird auf dem siedenden Wasserbad unter dauerndem Rühren durchgeführt, wobei das Wasser täglich erneuert wird. Im Verlaufe von 2 Wochen tritt im Gegensatz zu sekundärem Kalzium- und Bleiphosphat keine Veränderung des Salzes ein.

<sup>1)</sup> III. Mitteilung: R. KLEMENT u. P. DIHN, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1938), 31.

<sup>2)</sup> Für experimentelle Mithilfe danke ich den Herren cand. H. GROTH u. stud. D. VOGELSANG.

<sup>3)</sup> J. R. LORAH, H. V. TARTAR u. L. WOOD, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929), 1101; A. SANFOURCHE, Bull. Soc. chim. France [4] **53** (1933), 951.

<sup>4)</sup> C. v. WOYCZYNSKI, Z. anorg. allg. Chem. **6** (1894), 310.

<sup>5)</sup> R. KLEMENT, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 161.

<sup>6)</sup> R. KLEMENT u. P. DIHN, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1938), 31.

<sup>7)</sup> L. BARTHE, Compt. rend. **114** (1892), 1268.

b) Bei der Hydrolyse mit  $n/10$  NaOH bei  $40^\circ$ , die in gleicher Weise wie früher beschrieben durchgeführt wird, bildet sich innerhalb von 2 Wochen ein Stoff mit dem analytisch bestimmten Verhältnis  $\text{Sr}:\text{PO}_4 = 1:0,62$ , das etwa dem des Strontium-Hydroxylapatits, das  $1:0,60$  beträgt, entspricht, und das sich im Laufe weiterer 2 Wochen nicht mehr ändert. Röntgenographisch erweist sich der Stoff als Strontium-Hydroxylapatit.

c) Phosphat-Pufferlösungen der Säurestufe  $p_H = 6,8$  und  $8,3$  bleiben bei  $40^\circ$  ohne jede Einwirkung auf sekundäres Strontiumphosphat im Gegensatz zu sekundärem Kalzium- und Bleiphosphat, die durch derartige Pufferlösungen schnell zu den Hydroxylapatiten hydrolysiert werden, während sekundäres Bariumphosphat unter diesen Bedingungen ebenfalls nicht hydrolysiert wird.

d) Nur Phosphat-Pufferlösung der Säurestufe  $p_H = 11,0$  bewirkt bei  $40^\circ$  sehr allmählich Hydrolyse, die jedoch erst nach 4 Wochen zu Strontium-Hydroxylapatit führt, der durch adsorbiertes Phosphat stark verunreinigt ist und nur durch das Röntgendiagramm als Apatit identifiziert werden kann.

Aus den Hydrolyseversuchen ergibt sich im Vergleich mit entsprechenden Erfahrungen bei Kalzium<sup>1)</sup> und Barium<sup>2)</sup>, daß das Strontium gemäß seiner Stellung zwischen diesen beiden Erdalkalien und damit gemäß seiner Basizität auch eine Mittelstellung bezüglich der Bildung des Strontium-Hydroxylapatits durch Hydrolyse des sekundären Strontiumphosphats einnimmt. Während sich Kalzium-Hydroxylapatit schon durch Wasser sowie auch durch saure Pufferlösungen aus sekundärem Kalziumphosphat leicht bildet, entsteht Strontium-Hydroxylapatit aus sekundärem Strontiumphosphat allein durch Natronlauge oder durch stark alkalische Pufferlösungen. Dagegen läßt sich durch die erwähnten Reagenzien aus sekundärem Bariumphosphat kein Barium-Hydroxylapatit gewinnen, sondern es entsteht nur tertiäres Bariumphosphat, während die tertiären Phosphate von Kalzium und Strontium aus wäßrigem Medium überhaupt nicht dargestellt werden können.

## II. Tertiäres Strontiumphosphat und Strontium-Hydroxylapatit

Auch im Falle des Strontiums galt wie bei Kalzium, Barium und Blei die Ansicht, daß der Niederschlag, der beim Vermischen von Strontiumsalzlösungen mit alkalischer Phosphatlösung entsteht,

<sup>1)</sup> R. KLEMENT, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **140** (1931), 196; R. KLEMENT u. G. TRÖMEL, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **213** (1932), 263.

<sup>2)</sup> R. KLEMENT u. P. DIHN, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1938), 31.

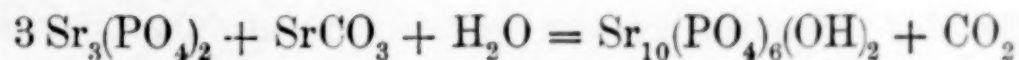


tertiäres Strontiumphosphat  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  sei. Wie die erneuten Versuche ergeben haben, entsteht aber auch bei Strontium, genau wie früher bei Kalzium, Barium und Blei gefunden, auf diese Weise niemals tertäres Strontiumphosphat, sondern nur Strontium-Hydroxylapatit. Die Fällungen wurden ausgeführt durch Vermischen einer Lösung von 3 Mol Strontiumchlorid mit einer Lösung aus 2 Mol sekundärem Natriumphosphat und 1 Mol Natriumhydroxyd in der Siedehitze, wobei einmal die Phosphatlösung zur Strontiumchloridlösung, die in 10% igem Überschuß vorhanden war, das andere Mal die Strontiumchloridlösung zur Phosphatlösung, die dieses Mal in 10% igem Überschuß angewendet wurde, gegeben wurde. Die Fällungen ergaben alle analytisch das Verhältnis  $\text{Sr}:\text{PO}_4 = 1:0,67$ , das etwa dem des tertären Strontiumphosphats entspricht. Röntgenographisch erweisen sich die Stoffe jedoch als Strontium-Hydroxylapatit.

Die Verhältnisse liegen also beim Strontiumphosphat ganz ähnlich wie bei den Phosphaten des Kalziums, Bariums und Bleis. Auch bei diesen Metallen entstehen bei Fällungen stets die Hydroxylapatite und niemals die tertären Phosphate. Allerdings kann der gefällte Hydroxylapatit überschüssiges Phosphat adsorbieren und dadurch analytisch das tertäre Phosphat vortäuschen. Röntgenographisch erweisen sich aber diese Stoffe immer als die Hydroxylapatite.

Reines tertäres Strontiumphosphat läßt sich nur auf trockenem Wege darstellen, z. B. indem ein stöchiometrisches Gemisch aus 1 Mol Strontiumpyrophosphat (dargestellt durch Erhitzen von sekundärem Strontiumphosphat) und 1 Mol Strontiumkarbonat bei  $1000^\circ$  zusammengesintert wird (Röntgendiagramm vgl. Abb. 1).

Aus so hergestelltem tertären Strontiumphosphat kann reiner Strontium-Hydroxylapatit in entsprechender Weise wie bei Kalzium, Barium und Blei dargestellt werden. Es wird ein stöchiometrisches Gemisch aus 3 Mol  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  und 1 Mol  $\text{SrCO}_3$  7 Stunden bei  $1150^\circ$  in einem mit Wasserdampf beladenen Luftstrom erhitzt und dann im Wasserdampfstrom bis auf  $300^\circ$  erkalten lassen. Nach der Gleichung:



entsteht auf diese Weise ein karbonatfreies Produkt, das zur Bestimmung der Gitterkonstanten des Strontium-Hydroxylapatits dient (vgl. Abschnitt III und Abb. 1). Die Bildung des Strontium-Hydroxylapatits durch Wasseraufnahme bei dieser hohen Temperatur ist wiederum ein Beweis für die Beständigkeit des Gitters der

Hydroxylapatite, wie dies auch bei Kalzium, Barium und Blei gefunden worden ist.

C. v. WOYCZYNSKI<sup>1)</sup> hat eine Wagnerit-artige Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$  beschrieben, die er durch Zusammenschmelzen von Strontiumhydroxyd, Natriumphosphat und Natriumhydroxyd und nachherige Behandlung der Schmelze mit heißem Wasser erhalten hat. Der Versuch ist nach den Angaben von C. v. WOYCZYNSKI wiederholt worden. Bei der röntgenographischen Untersuchung hat sich ergeben, daß das entstandene Produkt Strontium-Hydroxylapatit ist, der durch Strontiumkarbonat verunreinigt

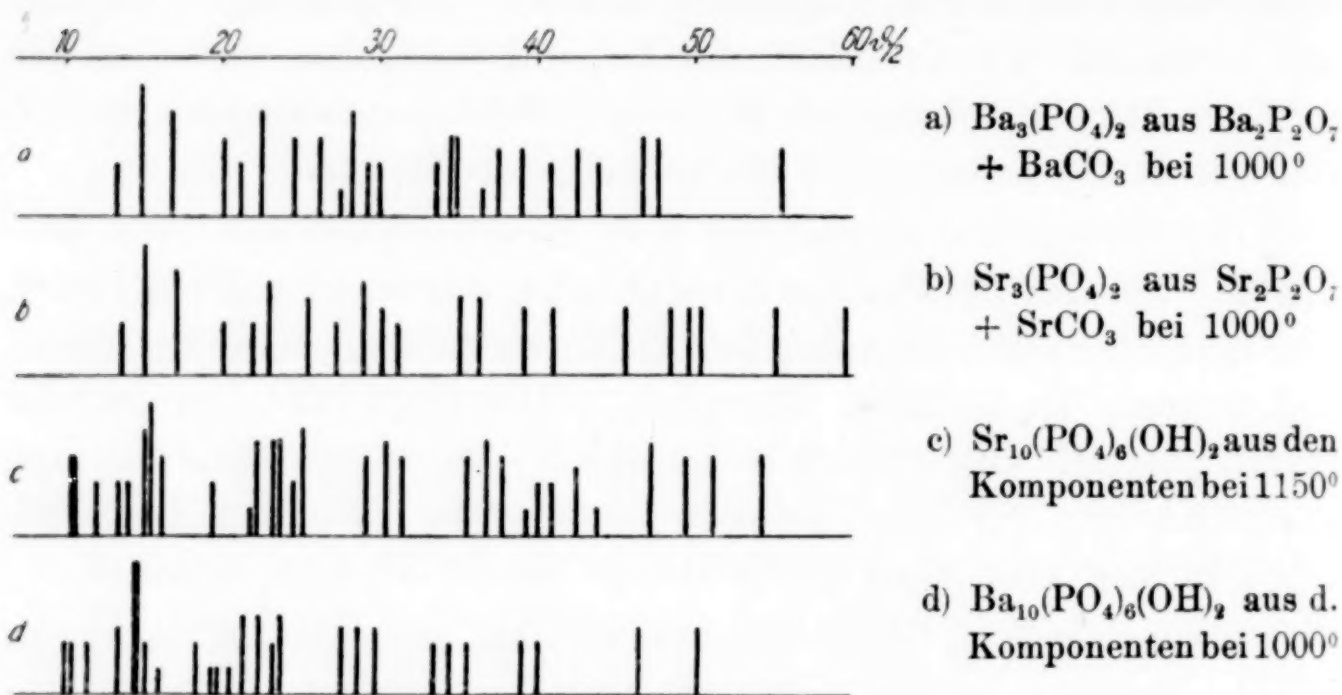


Abb. 1. Röntgendiagramme von Strontium- und Bariumphosphaten

ist. Da bei dem entsprechenden Versuch beim Barium<sup>2)</sup> sich tertiäres Bariumphosphat gebildet hatte, ist es möglich, daß auch im vorliegenden Falle in der Schmelze zuerst tertiäres Strontiumphosphat entstanden ist, das sich dann in der beim Behandeln der Schmelze mit heißem Wasser sich bildenden stark alkalischen Lösung in Strontium-Hydroxylapatit umgewandelt hat. Auf alle Fälle ist jedoch das Vorhandensein einer Verbindung  $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ , das nach den Ansichten über den Kristallbau der Phosphate in Abhängigkeit von der Größe des Ionenradius von vornherein unwahrscheinlich ist<sup>3)</sup>, durch die röntgenographische Untersuchung nicht bestätigt, und die Verbindung ist daher aus dem Schrifttum zu streichen.

<sup>1)</sup> C. v. WOYCZYNSKI, Z. anorg. allg. Chem. 6 (1894), 310.

<sup>2)</sup> R. KLEMENT u. P. DIHN, Z. anorg. allg. Chem. 240 (1938), 31.

<sup>3)</sup> R. KLEMENT, Z. anorg. allg. Chem. 237 (1938), 161.



## III. Röntgenographische Untersuchung

Die Röntgenaufnahmen wurden mit Kupfer- $K_{\alpha}$ -Strahlung (Kameradurchmesser 57,3 mm) ausgeführt. Die DEBYE-SCHERRER-Diagramme des tertiären Strontiumphosphats sowie des Strontium-

Tabelle 1  
Auswertung einer Röntgenaufnahme  
nach M. STRAUMANIS von Strontium-Hydroxylapatit  
 $\sin^2 \vartheta/2 = 0,0083 (h^2 + hk + k^2) + 0,0114 l^2$

Intensität	$\vartheta/2$ korr.	$\sin^2 \vartheta/2 \cdot 10^3$ gefunden	$\sin^2 \vartheta/2 \cdot 10^3$ berechnet	$h k l$
m (br.)	10,54	33,4	{ 33,2	2 0 0
s	12,05	43,6	{ 36,3	1 1 1
s	13,26	52,6	{ 45,6	0 0 2
s	14,06	59,0	{ 53,9	1 0 2
st	15,17	68,5	{ 58,1	2 1 0
sst	15,46	71,0	{ 69,5	2 1 1
m	16,17	77,5	{ 70,5	1 1 2
s	19,29	109,1	{ 78,8	2 0 2
ss	21,59	135,3	{ 107,9	3 1 0
m-st	22,10	141,5	{ 132,8	4 0 0
m-st	23,20	155,2	{ 145,2	2 2 2
m-st	23,51	159,1	{ 153,5	3 1 2
s	24,51	172,1	{ 157,7	3 2 0
st	25,11	180,0	{ 160,7	2 1 3
m	29,02	235,3	{ 174,3	4 1 0
m-st	30,33	255,0	{ 178,4	4 0 2
m	31,34	270,5	{ 182,4	0 0 4
m	35,46	336,6	{ 232,4	4 2 0
m-st	36,56	354,8	{ 253,1	5 0 2
m	37,57	371,8	{ 257,1	3 0 4
ss	39,17	399,0	{ 257,3	5 1 0
s	39,87	410,9	{ 269,7	3 3 2
s	40,78	426,6	{ 335,0	4 2 3
s-m	42,28	452,6	{ 356,7	4 1 4
ss	43,69	477,0	{ 356,9	6 1 0
m-st	47,11	536,8	{ 369,3	5 2 2
m	49,32	575,1	{ 398,4	4 4 0
m	51,12	606,0	{ 409,7	4 3 3
m	54,14	656,8	{ 409,8	4 4 1
s-m	61,77	776,3	{ 410,4	0 0 6
s-m	62,88	792,2	{ 426,3	5 2 3
			{ 452,3	7 0 2
			{ 452,3	5 3 2
			{ 477,2	6 2 2
			{ 534,3	6 3 1
			{ 539,3	6 1 4
			{ 575,7	7 1 3
			{ 605,9	8 1 0
			{ 655,5	7 1 4
			{ 655,7	7 3 0
			{ 774,9	9 0 3
			{ 791,0	4 2 7
			{ 791,3	5 4 5

Hydroxylapatits entsprechen denen der Bariumverbindungen, wie sich aus Abb. 1 ergibt.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten des Strontium-Hydroxylapatits wurde ein Pulverdiagramm nach dem Verfahren von M. STRAUMANIS und A. JEVINS<sup>1)</sup> aufgenommen. Das Diagramm läßt sich einwandfrei hexagonal indizieren, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist. Die Gitterkonstanten des Strontium-Hydroxylapatits errechnen sich zu

$$a = 9,74 \text{ \AA} \text{ und } c = 7,20 \text{ \AA},$$

das Achsenverhältnis ergibt sich zu

$$c/a = 0,739.$$

In Tabelle 2 sind die Gitterkonstanten der isomorphen Hydroxylapatite der Erdalkalien und des Bleis<sup>2)</sup> zusammengestellt. Es läßt sich daraus die mit dem zunehmenden Ionenradius größer

Tabelle 2  
Gitterkonstanten von Hydroxylapatiten in Å

	Ionenradius	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> . . .	1,06	9,40	6,93	0,737
Sr <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> . . .	1,27	9,74	7,20	0,739
Pb <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> . . .	1,32	9,88	7,32	0,741
Ba <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> . . .	1,43	10,19	7,70	0,756

werdende Elementarzelle erkennen, die besonders in Richtung der *c*-Achse gestreckt wird. Diese Erscheinung läßt sich qualitativ erklären, da gemäß dem Strukturmodell des Fluorapatits von M. MEHMEL<sup>3)</sup> in Richtung der *c*-Achse mehr Metallionen auf den 3 zähligen Achsen übereinanderliegen als in den *a*-Richtungen nebeneinander. Wenn nun der Ionenradius größer wird, so muß also die Elementarzelle in der *c*-Richtung stärker als in der *a*-Richtung gedehnt werden, und dadurch erklärt sich der steigende Wert für das Achsenverhältnis *c/a*.

<sup>1)</sup> M. STRAUMANIS u. A. JEVINS, Naturwiss. **23** (1935), 833.

<sup>2)</sup> Die Gitterkonstanten des Blei-Hydroxylapatits sind einer Nachprüfung unterzogen worden. Die gegenüber der früheren Bestimmung (R. KLEMENT, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 161 etwas veränderten, in Tabelle 2 angeführten Werte fügen sich zwanglos in die Reihe der Gitterkonstanten der Hydroxylapatite ein.

<sup>3)</sup> M. MEHMEL, Z. Kryst. **75** (1930), 323; Z. physik. Chem. Abt. B **15** (1932), 223.



### Zusammenfassung

Strontium-Hydroxylapatit entsteht (in verunreinigter Form) durch Hydrolyse von sekundärem Strontiumphosphat mit  $n/10$  NaOH oder mit Phosphat-Pufferlösung ( $p_H = 11,0$ ). Ferner bildet er sich bei der Fällung von Strontiumsalzlösungen mit alkalischen Phosphatlösungen. Rein läßt er sich darstellen durch Erhitzen von tertiärem Strontiumphosphat mit Strontiumkarbonat im Wasserdampfstrom bei  $1150^\circ$ .

Bezüglich der Bildungsbedingungen sowie der röntgenographisch bestimmten Gitterkonstanten reiht sich der Strontium-Hydroxylapatit entsprechend der Stellung des Strontiums im periodischen System der Elemente zwischen die schon bekannten Hydroxylapatite des Kalziums und Bariums (und des Bleis) ein.

Tertiäres Strontiumphosphat bildet sich nicht in wäßrigem Medium.

**Frankfurt/Main**, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juli 1939.

## Über die Atomgewichte der von K. Clusius und G. Dickel isolierten Chlorisotope $^{35}\text{Cl}$ und $^{37}\text{Cl}$

Von O. HÖNIGSCHMID und F. HIRSCHBOLD-WITTNER

In jüngster Zeit haben K. CLUSIUS und G. DICKEL<sup>1)</sup> ein prinzipiell neues und außerordentlich wirksames Verfahren zur Gasentmischung und Isotopentrennung ausgearbeitet, welches für den gewollten Zweck die Thermodiffusion und die Thermosyphonwirkung eines Gasgemisches dienstbar macht, das sich in einer vertikalen Apparatur zwischen einer heißen und einer kalten Wand befindet.

Nachdem die grundsätzliche Brauchbarkeit der Methode durch die weitgehende bzw. vollständige Trennung verschiedener Gasgemische, wie z. B.  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$ , He und  $\text{Br}_2$ , erwiesen worden war, wurde in einem großangelegten Versuch die Trennung der Chlorisotope  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$  unter Verwendung von Chlorwasserstoff in Angriff genommen.

Der Fortgang der Isotopentrennung wurde von den Autoren durch Dichtebestimmungen verfolgt, und deren Ergebnisse sollten von Zeit zu Zeit von uns durch chemische Atomgewichtsbestimmungen kontrolliert werden. Über die ausgeführten Bestimmungen wird im folgenden berichtet.

Wir erhielten jeweils den Chlorwasserstoff in einer beiderseits zugeschmolzenen Gaspipette, in welche das Gas unter Atmosphärendruck eingefüllt worden war. Die Atomgewichtsbestimmung sollte durch eine Chlorsilbersynthese ausgeführt werden, wobei eine genau gewogene Menge Silber in Salpetersäure gelöst, durch überschüssigen Chlorwasserstoff gefällt und das erhaltene Chlorsilber in üblicher Weise zur Auswaage gebracht wird.

Die etwa  $200\text{ cm}^3$  fassende Gaspipette mit dem zu untersuchenden Chlorwasserstoff wurde unter  $250\text{ cm}^3$  reinstem Wasser geöffnet. Zu diesem Zwecke wurde das eine abgeschmolzene Ende der Pipette mit dem Glasmesser geritzt und mit Hilfe eines entsprechend gekrümmten

<sup>1)</sup> K. CLUSIUS u. G. DICKEL, Naturwiss. **26** (1938), 546; **27** (1939), 148, 487.



Glasstabes unter Wasser abgebrochen. Zwecks Entleerung der nunmehr mit verdünnter Salzsäure gefüllten Pipette wurde dann das zweite zugeschmolzene Ende ebenfalls geöffnet. Die erhaltene Lösung wurde durch einen Platingoochtiiegel filtriert, da beim Öffnen der Pipette unter Wasser natürlich kleine Glassplitter in die Lösung gelangt sein konnten. Durch Titration mit einer  $n/100$ -Natronlauge wurde der HCl-Gehalt recht genau ermittelt und dann die äquivalente Menge Silber berechnet. Da die Fällung des Silbers mit einem ausreichenden Überschuß von Chlorion erfolgen sollte, wurde von der berechneten Silbermenge zunächst jeweils etwa 0,1 g in Abzug gebracht und eine dem dann verbleibenden Rest entsprechende Menge Silber genau ausgewogen. Die Fällung erfolgte somit in Gegenwart eines Überschusses von Chlorion, der 0,1 g Silber entsprach. Da das Volumen der Lösung nach vollendeter Fällung niemals mehr als etwa  $750\text{ cm}^3$  betrug, reichte dieser Überschuß auch vollständig aus, um eine quantitative Fällung des Chlorsilbers zu gewährleisten.

Die ausgewogene Menge Silber wurde in üblicher Weise in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 gelöst, die Lösung auf etwa  $300\text{ cm}^3$  verdünnt und zu der Salzsäurelösung quantitativ zugefügt. Die gefällte Lösung blieb unter wiederholtem intensiven Schütteln mindestens 2 Tage im Dunkelzimmer stehen und wurde dann durch einen gewogenen Platin-Goochtiiegel filtriert. Da das Filtrat außer etwas gelöstem Chlorsilber sowie Salz- und Salpetersäure keine nichtflüchtigen Stoffe gelöst enthalten konnte, erübrigte sich das übliche intensive Auswaschen des Silberniederschlags. Wir benutzten vielmehr die Hauptmenge des Filtrats, das also noch reichlich überschüssiges Chlorion enthielt und das wir in eine Spritzflasche füllten, an Stelle des sonst verwendeten angesäuerten Waschwassers zum quantitativen Sammeln des Niederschlags im Filtriertiegel und zum Nachspülen des Fällungskolbens. Das gesammelte Filtrat wurde dann in einer Glasschale eingedampft, der verbleibende Rückstand mit konzentriertem Ammoniak extrahiert und der Fällungskolben mit dem gleichen Ammoniak ausgespült, die Lösung mit reinstem Wasser in einem Meßkolben auf  $100\text{ cm}^3$  verdünnt und nunmehr mit entsprechenden Standardlösungen im Nephelometer verglichen. So ließ sich der Gehalt des Filtrats an Chlorsilber recht genau bestimmen. Er betrug niemals mehr als 0,05 bis 0,06 mg AgCl. Das im Platintiegel gesammelte Chlorsilber wurde mindestens 12 Stunden bei  $300^\circ$  getrocknet und nachdem es mehrere

Stunden im Exsikkator neben der Waage gestanden hatte, gewogen. Zu dem festgestellten Gewicht wurde noch die nephelometrisch ermittelte, im Filtrat gelöste Menge Chlorsilber addiert. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Analysen der verschiedenen uns zur Untersuchung übergebenen Proben der schweren und der leichten Fraktionen zusammengestellt.

Probe	Ag i. Vak.	AgCl i. Vak.	AgCl : Ag	At.-Gew. v. Cl
Schwere Fraktion				
1	0,59164	0,78666	1,329626	35,560
2	0,48005	0,64450	1,342568	36,956
Leichte Fraktion				
1	0,73019	0,96925	1,327394	35,310
2	0,61237	0,81188	1,325800	35,147
3	0,58001	0,76830	1,324633	35,021
4	0,57969	0,76765	1,324277	34,979

Die schwerste Chlorfraktion besaß mithin ein Atomgewicht von **36,956**. Für das reine Isotop  $^{37}\text{Cl}$  berechnet sich aus den massenspektroskopischen Daten mit dem Packungsanteil — 5,97 und dem Umrechnungsfaktor 0,999725 der Wert  $^{37}\text{Cl} = 36,968$ .

Die leichteste Chlorfraktion ergab das Atomgewicht **34,979**, während der für  $^{35}\text{Cl}$  mit dem Packungsanteil — 5,63 berechnete Wert  $^{35}\text{Cl} = 34,971$  beträgt.

Der Vergleich der für die beiden Chlorisotopen gefundenen und berechneten Werte

$^{35}\text{Cl}$  ber. 34,971, gef. 34,979       $^{37}\text{Cl}$  ber. 36,968, gef. 36,956  
zeigt, daß K. CLUSIUS und G. DICKEL eine fast 100%ige Trennung erreichten und die beiden Isotope im Zustande nahezu völliger Reinheit gewonnen haben.

**München**, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juli 1939.